



Universidad de Valladolid

# Determinación de metales pesados en suelos de Mediana del Campo (Valladolid): contenidos extraíbles, niveles fondo y de referencia

M<sup>a</sup> Isabel Sánchez Bascones

Tesis de Doctorado

Facultad de Ciencias

Director: Dr. D. Rafael Pardo Almudí

2003

**UNIVERSIDAD DE VALLADOLID**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA**



**TESIS DOCTORAL**

**DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS EN  
SUELOS DE MEDINA DEL CAMPO (VALLADOLID).  
CONTENIDOS EXTRAIBLES, NIVELES FONDO Y DE  
REFERENCIA**

**Presentada por:**

**M<sup>a</sup> Isabel Sánchez Báscones**

**Dirigida por:**

**Dr. Rafael Pardo Almudí**

**Valladolid 2003**



## AGRADECIMIENTOS

Esta tesis Doctoral ha sido realizada en el Dpto. de Química Analítica de la Universidad de Valladolid dirigida por el Doctor Rafael Pardo Almudí, a quien expreso mi agradecimiento. El soporte económico de este trabajo ha corrido a cargo de la Junta de Castilla y León, a través de dos proyectos subvencionados por la Consejería de Obras Públicas y Ordenación del territorio y por la Consejería de Educación y Cultura.

Asimismo, quiero expresar mi agradecimiento a D. José Manuel Fernández, geólogo y Jefe de Sección de Cartografía de la Dirección General de Urbanismo, Vivienda y Ordenación del Territorio, de la Consejería de Fomento de la Junta de Castilla y León, por su inestimable colaboración en la selección de los puntos de muestreo y en la elaboración de mapas, así como su aporte en el campo geológico.

A los Doctores Javier Medina y Jaime Delgado, profesores del Dpto. de Física de la Materia Condensada por su asesoramiento en la caracterización de arcillas.

A los Técnicos del Laboratorio de Técnicas Instrumentales y a las Licenciadas Yolanda del pico y Concepción Carretero por el apoyo prestado en el análisis y tratamiento de las muestras.

Quiero expresar mi gratitud a todos los compañeros del Dpto. de Química Analítica, en sus dos secciones, por su apoyo durante este tiempo, en especial a M<sup>º</sup> Jesús de Anta, por la revisión de los manuscritos, las sugerencias realizadas y sobre todo por su amistad incondicional durante estos años.

Por último, quiero dar las gracias de una forma muy especial a mi familia, sin cuyo apoyo constante, se hubiera hecho muy difícil la finalización de esta tesis.

D. Rafael Pardo Almudí, Doctor en Ciencias Químicas y Profesor Titular de Química Analítica de la Universidad de Valladolid,

CERTIFICA:

Que la Tesis Doctoral “ DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS EN SUELOS DE MEDINA DEL CAMPO (VALLADOLID). CONTENIDOS EXTRAIBLES, NIVELES FONDO Y DE REFERENCIA”, ha sido realizada bajo mi dirección en el departamento de Química analítica de la facultad de Ciencias de la Universidad de Valladolid, por Dña. M<sup>a</sup> Isabel Sánchez Báscones.

Lo que hago constar para que surta los efectos oportunos, en Valladolid a dos de Octubre de dos mil tres.

Fdo: Rafael Pardo Almudí  
DOCTOR EN CIENCIA QUÍMICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA

# ÍNDICE

<b>0. OBJETIVOS</b>	<b>I</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>3</b>
1.1 EL SUELO. ESTRUCTURA Y COMPOSICIÓN QUÍMICA.....	5
1.2 CONTAMINACIÓN DEL SUELO POR METALES PESADOS .....	8
<b>1.2.1 Metales Pesados .....</b>	<b>8</b>
<b>1.2.2 Origen de la Contaminación del Suelo por Metales Pesados .....</b>	<b>9</b>
<b>1.2.3 Toxicidad de los Metales Pesados .....</b>	<b>11</b>
<b>1.2.4 Disponibilidad de los Metales Pesados en el Suelo .....</b>	<b>12</b>
<b>1.2.5 Factores del Suelo que Afectan a la Disponibilidad y         Acumulación de los Metales Pesados.....</b>	<b>13</b>
1.2.5.1 pH .....	13
1.2.5.2 Textura.....	16
1.2.5.3 Mineralogía de las arcillas.....	18
1.2.5.4 Salinidad.....	20
1.2.5.5 Materia Orgánica.....	21
1.2.5.6 Capacidad de intercambio catiónico (CIC) .....	23
1.2.5.7 Potencial redox.....	24
1.2.5.8 Carbonatos .....	24
1.2.5.9 Cationes Intercambiables .....	24
1.3 DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE METALES PESADOS EN SUELOS.....	27
<b>1.3.1 Muestreo.....</b>	<b>27</b>
<b>1.3.2 Pretratamiento de la Muestra .....</b>	<b>29</b>
1.3.2.1 Determinación del contenido total .....	29
1.3.2.2 Determinación del contenido biodisponible.....	31
1.3.2.2.1 Procedimientos de Extracción Simple .....	32
1.3.2.2.2 Procedimientos de Extracción Secuencial .....	36
<b>1.3.3 Obtención y Tratamiento Quimiométrico de los Resultados. ....</b>	<b>44</b>
1.4 VALORACIÓN DE LA CALIDAD DE UN SUELO. ESTABLECIMIENTO DE NIVELES FONDO Y NIVELES DE REFERENCIA. ....	47
<b>2. DESCRIPCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL MEDIO FÍSICO</b>	<b>59</b>
2.1 SITUACIÓN Y CARACTERÍSTICAS DE LA ZONA OBJETO DE ESTUDIO .....	59
2.2 CARACTERÍSTICAS GEOMORFOLÓGICAS Y EDÁFICAS. ....	61
2.3 USOS DEL SUELO. ....	68

<b>3. MATERIALES Y MÉTODOS</b>	<b>71</b>
3.1 INSTRUMENTAL UTILIZADO	71
3.2 PROCEDIMIENTOS ANALÍTICOS	72
<b>3.2.1 Muestreo</b>	<b>72</b>
3.2.1.1 Diseño del muestreo	72
3.2.1.1.1 Determinación del contenido biodisponible	72
3.2.1.1.2 Determinación de niveles fondo	73
3.2.1.2 Preparación de la muestra de suelo	73
<b>3.2.2 Determinación del pH</b>	<b>73</b>
<b>3.2.3 Determinación de la Conductividad</b>	<b>73</b>
<b>3.2.4 Determinación de Materia Orgánica</b>	<b>73</b>
<b>3.2.5 Determinación de Carbonatos</b>	<b>74</b>
<b>3.2.6 Determinación de Na, K, Ca y Mg</b>	<b>75</b>
<b>3.2.7 Determinación de la Textura</b>	<b>76</b>
<b>3.2.8 Caracterización de las Arcillas por XRD (Difracción de Rayos X)</b>	<b>77</b>
<b>3.2.9 Determinación del Contenido Total de los Metales Pesados</b>	<b>80</b>
<b>3.2.10 Determinación de Cinc, Cadmio, Plomo, Cobre, Niquel, Cobalto, Cromo (Niveles Extraíbles con HAcO 0,5M)</b>	<b>81</b>
<b>3.2.11 Especiación de Metales Pesados. Procedimiento de Extracción Secuencial. Método Tessier Modificado.</b>	<b>84</b>
3.2.11.1 Selección de la zona de estudio	84
3.2.11.2 Extracción secuencial	85
3.2.11.3 Determinación de las concentraciones de los metales pesados en cada fracción	86
3.3 METODOS ESTADÍSTICOS UTILIZADOS	87
<b>3.3.1 Análisis Estadístico Univariante</b>	<b>87</b>
<b>3.3.2 Análisis de Varianza</b>	<b>87</b>
<b>3.3.3 Pruebas de Significación de Muestras Apareadas</b>	<b>88</b>
<b>3.3.4 Análisis Estadístico multivariante</b>	<b>89</b>
3.3.4.1 Análisis de Componentes Principales (ACP)	89
3.3.4.2 Análisis Cluster	90
3.3.4.3 Análisis Discriminante Lineal	90
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>91</b>
4.1 CONTENIDO BIODISPONIBLE DE METALES PESADOS EN SUELOS DE MEDINA DEL CAMPO (VALLADOLID)	91
<b>4.1.1 Muestreo</b>	<b>91</b>
<b>4.1.2 Estudio de la Homogeneidad del Área de Estudio: Análisis de Varianza</b>	<b>93</b>
4.1.2.1 Preparación de las muestras compuestas	93
4.1.2.2 Determinación de los niveles de metales pesados	95
4.1.2.2.1 Optimización de las condiciones de extracción	95

4.1.2.2.2	Niveles analíticos de los metales pesados en las “muestras compuestas”	95
4.1.2.3	Tratamiento estadístico	97
<b>4.1.3</b>	<b>Resultados Analíticos</b>	<b>98</b>
<b>4.1.4</b>	<b>Análisis Estadístico Univariante</b>	<b>100</b>
<b>4.1.5</b>	<b>Análisis Estadístico Multivariante</b>	<b>102</b>
4.1.5.1	Estudio de las correlaciones entre variables	102
4.1.5.2	Análisis de Componentes Principales (ACP)	103
4.1.5.3	Análisis Cluster	115
<b>4.1.6</b>	<b>Disponibilidad de los Metales Pesados: Especiación</b>	<b>121</b>
4.1.6.1	Selección de muestras	121
4.1.6.2	Optimización de las condiciones de extracción	123
4.1.6.3	Metales pesados en cada fracción	126
4.1.6.4	Contenido medio de los metales pesados en cada fracción	129
<b>4.2</b>	<b>NIVELES FONDO Y DE REFERENCIA DE METALES PESADOS EN SUELOS NO CONTAMINADOS DE LA ZONA DE MEDINA DEL CAMPO</b>	<b>135</b>
<b>4.2.1</b>	<b>Muestreo</b>	<b>135</b>
<b>4.2.2</b>	<b>Características Físico-Químicas de los Suelos de Medina del Campo</b>	<b>137</b>
<b>4.2.3</b>	<b>Determinación del Contenido en Metales Pesados</b>	<b>139</b>
<b>4.2.4</b>	<b>Estudio Estadístico Univariante</b>	<b>140</b>
4.2.4.1	Estadística Descriptiva	140
4.2.4.2	Estudio de la normalidad de la distribución de las variables	143
4.2.4.3	Identificación de valores anómalos en la distribución	146
4.2.4.4	Diferencias entre Horizontes	151
4.2.4.5	Comparación de los dos métodos de medida de pH	152
<b>4.2.5</b>	<b>Estudio Estadístico Multivariante</b>	<b>153</b>
4.2.5.1	Análisis de Componentes Principales	153
4.2.5.1.1	ACP a todas las variables	155
4.2.5.1.2	ACP a parámetros físico -químicos	164
4.2.5.1.3	ACP a metales pesados	169
4.2.5.2	Análisis Cluster	174
4.2.5.3	Análisis Discriminante	179
<b>4.2.6</b>	<b>Caracterización y Semicuantificación de Arcillas</b>	<b>181</b>
4.2.6.1	Comparación de métodos de extracción	181
4.2.6.2	Niveles analíticos en arcillas	182
4.2.6.3	Relación entre metales pesados y minerales arcillosos	184
4.2.6.3.1	Análisis por Componentes Principales	184
4.2.6.3.2	Análisis Cluster	189
<b>4.2.7</b>	<b>Propuesta de Niveles Fondo y de Referencia</b>	<b>191</b>
4.2.7.1	Niveles fondo	191
4.2.7.2	Niveles Fondo por unidad fisiográfica	196
4.2.7.3	Niveles de referencia	199

<b>5. CONCLUSIONES</b>	<b>201</b>
5.1 EN RELACIÓN CON LA DETERMINACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE METALES PESADOS BIODISPONIBLES .....	201
5.2 EN RELACIÓN CON LA DETERMINACIÓN DE NIVELES FONDO Y NIVELES DE REFERENCIA EN SUELOS NO CONTAMINADOS. ....	203
<b>6. BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>205</b>
<b>7. ANEXOS</b>	<b>219</b>
7.1 DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO BIODISPONIBLE DE METALES PESADOS EN SUELOS .....	219
7.2 NIVELES FONDO Y DE REFERENCIA DE METALES PESADOS EN SUELOS NO CONTAMINADOS DE LA ZONA DE MEDINA DEL CAMPO .....	242

## NDICE DE TABLAS Y FIGURAS

### I TABLAS

• Tabla 1.1: Problemática ambiental asociada a la transformación de plomo secundario.	11
• Tabla 1.2: Clasificación de los suelos en función del pH y efectos esperables.	15
• Tabla 1.3: Reactivos utilizados para la determinación de metales pesados en suelos.	30
• Tabla 1.4: Procedimientos de extracción simple mas utilizados.	33
• Tabla 1.5: Métodos de extracción utilizados en algunos países.	34
• Tabla 1.6: Extracción secuencial. Disoluciones extractantes más utilizadas.	42
• Tabla 1.7: Extracción secuencial. Procedimiento BCR	43
• Tabla 1.8: Determinación de niveles fondo en suelos holandeses. Ecuaciones de cálculo	50
• Tabla 1.9: Determinación de niveles de referencia (MPA, MPC, y NC) en suelos holandeses. Valores estimados para un suelo estándar.	51
• Tabla 1.10: Valores Indicativos de la calidad de un suelo. IHOBE 1994	55
• Tabla 3.1: Reflexiones basales de distintos minerales	78
• Tabla 3.2: Variación de la reflexión 001 en minerales de arcilla sometidos a tratamiento con etilénglicol y tratamiento térmico	79
• Tabla 3.3: Cálculos en ANOVA de dos vías	88
• Tabla 4.1.1: Composición de las muestras compuestas	94
• Tabla 4.1.2: Altura del pico de Pb en función de la cantidad de suelo	95
• Tabla 4.1.3: Pb (mg/Kg) para distintos tiempos de extracción	95
• Tabla 4.1.4: Concentración de metales pesados en muestras compuestas	96
• Tabla 4.1.5: Resumen resultados ANOVA	97
• Tabla 4.1.6 : Estadística básica de resultados sobre los extractos en HAcO 0,5M	99
• Tabla 4.1.7: Resultados del test de normalidad	101
• Tabla 4.1.8: Matriz de correlación	102
• Tabla 4.1.9: Varianza explicada por los componentes principales	104
• Tabla 4.1.10: Relación entre variables y componentes principales. Valores de las cargas.	105
• Tabla 4.1.11:Valores propios y % varianza explicada. Solo metales pesados	109
• Tabla 4.1.12: Coeficientes de relación entre metales y los tres primeros componentes	109
• Tabla 4.1.13: Muestras con CP1> 0	113
• Tabla 4.1.14: Valores medios de metales pesados en cada clase	119
• Tabla 4.1.15: Fracción I: optimización del tiempo de extracción	123

• Tabla 4.1.16: Fracción II. Optimización tiempo de agitación	124
• Tabla 4.1.17: Contenido de cinc en cada fracción	126
• Tabla 4.1.18: Contenido de cadmio en cada fracción	126
• Tabla 4.1.19: Contenido de plomo en cada fracción	127
• Tabla 4.1.20: Contenido de cobre en cada fracción	127
• Tabla 4.1.21: Contenido de níquel en cada fracción	128
• Tabla 4.1.22: Contenido de cobalto en cada fracción	128
• Tabla 4.1.23: Contenido de metales pesados en cada fracción. Resumen estadístico	129
• Tabla 4.2.1: Parámetros físico- químicos de los suelos	137
• Tabla 4.2.2: Contenido en metales pesados	139
• Tabla 4.2.3: Resumen estadístico. Parámetros físico- químicos	141
• Tabla 4.2.4: Resumen estadístico. Metales pesados	142
• Tabla 4.2.5: Resultados del test de normalidad	144
• Tabla 4.2.6: Valores Anómalos	150
• Tabla 4.2.7: Diferencias entre horizontes	151
• Tabla 4.2.8: Diferencias significativas entre pH <sub>1</sub> y pH <sub>2</sub> .	152
• Tabla 4.2.9: Matriz de correlación. Todas las variables.	154
• Tabla 4.2.10: Valores propios de los componentes principales. Todas las variables	155
• Tabla 4.2.11: Coeficientes de relación entre variables y componentes principales	156
• Tabla 4.2.12: Matriz de correlación parámetros físico-químicos	165
• Tabla 4.2.13: Valores propios de los componentes principales. Variables físico-químicas	166
• Tabla 4.2.14: Contribución de las variables físico-químicas en los Componentes Principales.	166
• Tabla 4.2.15: Matriz de correlación metales pesados	169
• Tabla 4.2.16: Valores propios de los componentes principales. Metales pesados	170
• Tabla 4.2.17: Contribución de las variables en los Componentes Principales. Metales pesados	170
• Tabla 4.2.18: Contribución de las variables a los factores después de la rotación. Metales pesados	172
• Tabla 4.2.19: Valores medios por clase	178
• Tabla 4.2.20: Análisis discriminante: Resumen de la clasificación	179
• Tabla 4.2.21: Análisis discriminante: Función para cada grupo	180
• Tabla 4.2.22: Cuantificación de arcillas	182
• Tabla 4.2.23: Resumen estadístico. Contenido en arcillas	183
• Tabla 4.2.24: Matriz de correlación, metales pesados y arcillas	184
• Tabla 4.2.25: Valores propios de los componentes principales. Metales pesados y arcillas.	185
• Tabla 4.2.26: Coeficientes de relación entre variables y componentes principales	186
• Tabla 4.2.27: Resultados niveles fondo metales pesados.	192

• Tabla 4.2.28: Comparación de ecuaciones de correlación. IHOBE, Holandés, Nuestro	195
• Tabla 4.2.29: Estudio de diferencias entre unidades fisiográficas. Resultados ANOVA de una vía	197
• Tabla 4.2.30: Niveles fondo por unidad fisiográfica	198
• Tabla 4.2.31: Valores de referencia propuestos.	200
• Tabla 4.2.31: Comparación de valores de referencia: JCyL y nuestro	200

## II FIGURAS

• Fig. 1.1: Ejemplo de perfil de suelo.	7
• Fig. 1.2: Proceso de transformación de plomo secundario	10
• Fig. 1.3: Diagrama de movilidad de metales pesados en suelo	12
• Fig. 1.4: Vías de contaminación de metales pesados en suelos.	13
• Fig. 1.5: Influencia del pH sobre la adsorción de algunos metales sobre hidróxidos de hierro amorfo.	14
• Fig. 1.6: Clases Texturales: Diagrama triangular	17
• Fig. 1.7: Clasificaciones Granulométricas: Internacional y USDA	17
• Fig. 1.8: Esquema del procedimiento de extracción secuencial según Tessier.	38
• Fig. 1.9: Comparación de Cb holandés y nivel VI-A IHOBE	57
• Fig. 2.1: Mapa de situación de Medina	59
• Fig. 2.2: Comarcas de suelos de la provincia de Valladolid. SEIS-net	60
• Fig. 2.3: Mapa geológico de la Comarca VA02. Valladolid	61
• Fig. 2.4: Mapa de suelos de la Comarca VA02. Valladolid	62
• Fig. 2.5: Mapa de situación de la zona de estudio (JCyL)	64
• Fig. 2.6: Mapa geológico de la zona de estudio (JCyL)	65
• Fig. 2.7: Mapa de suelos de la Comarca Tierra de Campos. Valladolid (SEIS-net)	69
• Fig. 2.8: Ortofoto correspondiente a la zona de Medina del Campo (JCyL)	70
• Fig. 4.1.1: Medina del Campo: Vista aérea	91
• Fig. 4.1.2: Localización de unidades muestreadas: Determinación metales biodisponibles	92
• Fig. 4.1.3: Scree's Plot (Gráfico de sedimentación)	104
• Fig. 4.1.4: Distribución de variables en función de CP1 y CP2.	106
• Fig. 4.1.5: Valores de CP2 frente a CP1. Muestras clasificadas en función de la distancia.	106
• Fig. 4.1.6: Valores CP3 frente a CP1. Muestras clasificadas en función de la distancia.	108
• Fig. 4.1.7: Relación de las variables con los factores 1 y 2.	110
• Fig. 4.1.8: CP1 frente a distancia	111
• Fig. 4.1.9: CP2 frente a distancia	112

• Fig. 4.1.10: Mapa de isolíneas. CP1 rotado	114
• Fig. 4.1.11: Dendrograma metales pesados	116
• Fig. 4.1.12: Dendrograma. Todas las variables	117
• Fig. 4.1.13: Cluster todas la muestras	118
• Fig. 4.1.14: Muestras seleccionadas en especiación	122
• Fig. 4.1.15: Diagrama del proceso de extracción secuencial	125
• Fig. 4.1.16: Tasas de recuperación de metales. Extracción secuencial	130
• Fig. 4.1.17: Box-plot de metales en cada fracción	131
• Fig. 4.2.1: Localización geográfica de puntos de muestreo del segundo estudio.	136
• Fig. 4.2.2: Box-Plot de cada variable	147
• Fig. 4.2.3: Relación entre variables y componentes 1y 2	157
• Fig. 4.2.4: Relación entre variables y componentes 1y 2 rotados	157
• Fig. 4.2.5: CP2 frente a CP1 según el horizonte. Todas las variables.	158
• Fig. 4.2.6: CP2 frente a CP1 según el horizonte después de la rotación de los ejes. Todas las variables.	159
• Fig. 4.2.7: CP2 frente a CP3 según el horizonte. Todas las variables.	159
• Fig. 4.2.8: CP3 frente a CP1 según el horizonte. Todas las variables.	160
• Fig. 4.2.9: CP3 frente a CP1 según el horizonte. Después de la rotación de los ejes. Todas las variables.	160
• Fig.4.2.10: CP2 frente a CP1 según la unidad edáfica. Todas las variables.	161
• Fig. 4.2.11: CP2 frente a CP1 según la unidad edáfica. Después de la rotación de los ejes. Todas las variables.	162
• Fig. 4.2.12: CP2 frente a CP3 según la unidad edáfica. Todas las variables.	162
• Fig. 4.2.13: CP3 frente a CP2 según la unidad edáfica. Después de la rotación de los ejes. Todas las variables.	163
• Fig. 4.2.14: CP3 frente a CP1 según la unidad edáfica. Todas las variables.	163
• Fig. 4.2.15: CP3 frente a CP1 según la unidad edáfica. Después de la rotación de los ejes. Todas las variables.	164
• Fig. 4.2.16: CP2 frente a CP1 según el horizonte. Variables físico-químicas	167
• Fig. 4.2.17: CP4 frente a CP2 según el horizonte. Variables físico-químicas	168
• Fig. 4.2.18: CP2 frente a CP1 según la unidad edáfica. Variables físico-químicas	168
• Fig. 4.2.19: Relación de las variables con componentes 1 y 2. Metales pesados	171
• Fig. 4.2.20: CP2 frente a CP1 según el horizonte. Metales pesados	172
• Fig. 4.2.21: CP2 frente a CP1 después de la rotación según el horizonte. Metales pesados	173
• Fig. 4.2.22: CP2 frente a CP1 según la unidad edáfica. Metales pesados	173

• Fig. 4.2.23: CP2 frente a CP1 después de la rotación según la unidad edáfica. Metales pesados	174
• Fig. 4.2.24: Análisis cluster. Metales pesados	175
• Fig. 4.2.25: Análisis cluster. Parámetros físico-químicos	175
• Fig. 4.2.26: Análisis cluster. Todas las variables.	176
• Fig. 4.2.27: Análisis cluster. Agrupamiento por muestras.	177
• Fig. 4.2.28: Comparación de métodos de extracción	181
• Fig. 4.2.29: ACP metales pesados y arcillas	187
• Fig. 4.2.30: ACP metales pesados y arcillas. CP2 frente a CP1 según horizonte	188
• Fig. 4.2.31: ACP metales pesados ya arcillas. CP2 frente a CP1.	189
• Muestras clasificadas por unidad edáfica	189
• Fig. 4.2.32: Análisis cluster. Metales pesados y arcillas	190
• Fig. 4.2.33: Comparación niveles fondo As, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn (media, mediana, criterio holandés e IHOBE)	192
• Fig. 4.2.34: Comparación niveles fondo Cd, Co, Sb, Sn (media, mediana, Cb holandés y Cb IHOBE)	193
• Fig. 4.2.35: Niveles fondo por unidad fisiográfica	198

BIBLIOTECA VIRTUAL



**OBJETIVOS**

## 0. OBJETIVOS

El trabajo que se plantea se estructura en dos apartados que contemplan objetivos claramente diferenciados:

- En primer lugar, se pretende llevar a cabo el estudio y determinación del contenido biodisponible de los elementos traza y metales pesados, plomo, cadmio, cromo, cobre, cinc, níquel y cobalto, en suelos cercanos a una fábrica, Ferroaleaciones S.A., en la localidad de Medina del Campo (Valladolid).

La utilización de técnicas quimiométricas nos permitirá establecer si las concentraciones de metales encontrados tienen un origen antropogénico, en cuyo caso, pretendemos determinar si existe relación entre estas concentraciones y la distribución de los metales en los suelos y su situación respecto a la fábrica.

El estudio pretende a su vez, establecer las características en cuanto a movilidad y disponibilidad de estos metales, características que determinan su potencial toxicidad, mediante técnicas de extracción secuencial, en aquella zona en la que se haya localizado los mayores niveles de los metales estudiados.

- En el segundo apartado del estudio, el objetivo que nos planteamos es la determinación de niveles fondo y la propuesta de niveles de referencia para los elementos: arsénico, cadmio, cobalto, cromo, cobre, níquel, plomo, antimonio, estaño y cinc, en suelos no contaminados situados en la misma zona geográfica, la comarca de Medina del Campo, en función de las diferentes unidades morfológicas más características de la zona. Además se pretende profundizar en el conocimiento de las relaciones entre la concentración del metal y las características del suelo, establecidas a partir de diferentes parámetros edafológicos.

En este sentido pensamos que si bien el trabajo se aplica a una zona concreta de la provincia de Valladolid, la existencia en la misma de diferentes unidades fisiográficas muy características de Castilla y León, hace posible que los valores propuestos de niveles fondo y referencia resulten extrapolables a gran parte de la Comunidad Autónoma, aportando elementos para la legislación sobre contaminación.

Por último, el trabajo también pretende comparar los resultados obtenidos al utilizar los diferentes sistemas de cálculo de niveles fondo y de referencia más utilizados en la actualidad.

BIBLIOTECA VIRTUAL



**INTRODUCCIÓN**

## 1. INTRODUCCIÓN

La contaminación de suelos es un problema ambiental grave, que afecta a aquellos países que han desarrollado, desde los comienzos de la revolución industrial, actividades de extracción y concentración de minerales así como procesos industriales en los que aparecen como materias primas y residuos. Durante muchos años, el destino que los industriales y usuarios han dado a los residuos y en especial a los de características tóxicas, ha sido el depositarlos en zonas del entorno urbano, graveras o canteras antiguas o en taludes y terrenos baldíos, alquilados o comprados específicamente a bajo precio para cumplir esta función. También ha sido frecuente que muchos de estos restos permanecieran en o junto a los recintos fabriles, especialmente en el caso de escorias y sales de fundición cuya toxicidad, aunque sea en general baja, puede incrementarse con el tiempo.

La preocupación sobre los efectos de la contaminación en suelos es relativamente reciente y muy posterior a la consideración de las repercusiones medio-ambientales de las actividades humanas sobre el aire y sobre el agua. En 1972, la Carta Europea de Suelos del Consejo de Europa reconoció que los suelos, como recurso no renovable o de muy lenta regeneración, necesitan una especial protección para evitar tanto su destrucción o degradación por procesos de erosión y deficiencias en las técnicas de cultivo, como su contaminación por aporte de sustancias tóxicas. Hasta 1986 no se produce la primera Directiva Europea dedicada específicamente a la protección de los suelos: directiva 86/278 sobre aplicación de lodos de depuradora en suelos agrícolas. También en 1986 se establecen formalmente en Berlín las Bases Científicas para la Protección del Suelo (Scientific Basis for Soil Protection in the European Community), y es a partir de ese año cuando comienza a considerarse la necesidad de proteger los suelos en los programas de Acción de la CE en materia de Medio Ambiente.

En el 4º programa (1987-1992), se reconoce la necesidad de que exista una reglamentación específica y se insta a los países miembros a que elaboren normas para promover esta protección mediante la coordinación de las diferentes políticas sectoriales que puedan afectarlos. En el 5º Programa (1993-1997) se destaca la necesidad de prestar una especial atención para prevenir y reducir los problemas que causan los residuos en los suelos, con el fin de que no afecten a las posibilidades de desarrollo y supervivencia de las generaciones futuras.

En Europa, Holanda ha sido el país pionero en el establecimiento de normas técnicas para determinar los niveles de fondo, niveles guía y niveles críticos de diversos contaminantes en suelos (Tablas A-B-C o "lista holandesa" del Ministerio de Salud Pública holandés) publicadas por primera vez en 1987 y revisadas en 1991 y 1994. Uno de los 7 grupos contemplados en estas tablas es el de los metales pesados. Se han realizado asimismo diferentes adaptaciones de esas tablas en las que se contempla el peso que debe darse a los diferentes porcentajes de contaminantes presentes en la materia orgánica y la fracción arcillosa.

La razón de la atención que reciben los metales pesados (denominación ambigua y que algunos autores cambian por la de metales traza) se debe a su enorme impacto medio-ambiental. Se trata de elementos acumulativos y no

biodegradables: algunos de ellos son esenciales a bajas concentraciones, y tóxicos cuando estas últimas superan un cierto umbral, mientras que otros son tóxicos "per se".

Recientemente en Gran Bretaña (Nicholson, 2003), se ha presentado un inventario del contenido en metales pesados (Zn, Cu, Ni, Pb, Cd, Cr, As y Hg) en 2000 suelos agrícolas de Inglaterra y Gales, que pone de manifiesto la necesidad de desarrollar estrategias para reducir el contenido de dichos metales y establecer políticas destinadas a la protección del suelo.

En España la preocupación por la contaminación de suelos y sus consecuencias se pone de manifiesto por primera vez en el Plan Nacional de Recuperación de Suelos Contaminados aprobado en 1994. En él se contemplan actuaciones en 274 puntos graves detectados en toda España, de las 4.500 áreas inventariadas. Nuestra Comunidad, con 399 puntos inventariados, ocupaba según este inventario el quinto lugar entre las autonomías españolas en cuanto a suelos contaminados por vertidos industriales tóxicos. Respecto a la gravedad de la contaminación en estos puntos, se sitúa en cuarta posición, detrás de Cataluña, Andalucía y País Vasco, con 21 emplazamientos considerados de contaminación muy grave.

En la Comunidad de Castilla y León, la antigua Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio realizó, en colaboración con el Ministerio de Medio Ambiente, estudios encaminados a delimitar los lugares afectados por acumulación concentrada e incontrolada de residuos tóxicos así como Proyectos para descontaminar esos lugares, de los cuales ya se ha ejecutado uno en el término municipal de Boecillo en la provincia de Valladolid.

En Abril de 1998 fue aprobada una nueva Ley de Residuos que engloba y actualiza toda la normativa anterior relativa a este tema, y que contempla por primera vez en la legislación española, la gestión de los suelos contaminados. Uno de los primeros requisitos para su aplicación es conocer cuales son los niveles normales o de fondo de metales pesados así como los valores a partir de los cuales se puede hablar de contaminación. En nuestro país no se ha llegado a establecer aún con carácter legal ningún criterio de calidad de suelos, aunque se han incluido niveles indicativos de evaluación en el Plan Director para la Protección del Suelo en el País Vasco o en los Criterios Provisionales de Calidad del Suelo en Cataluña. La Consejería de Medio Ambiente ha preparado una propuesta metodológica para determinar estos niveles de fondo en Castilla y León.

Por todo lo anterior, este trabajo podría contribuir en primer lugar, a determinar los niveles biodisponibles para distintos metales pesados y su correlación con distintos parámetros edáficos y climatológicos en una zona alrededor de un posible foco puntual de contaminación y establecer, si es posible, la relación entre los niveles encontrados y la presencia de dicho foco.

En segundo lugar, precisar cuales deben ser las condiciones para la determinación de los niveles de fondo sobre un territorio concreto, Medina del Campo, tanto desde el punto de vista fisiográfico como de tipo de suelo y conocer cuáles son los valores concretos de esos niveles fondo así como establecer valores de referencia que permitan marcar los niveles de riesgo referenciales, a partir de los cuales se podrá considerar si existe o no contaminación, de una forma más segura.

## 1.1 EL SUELO. ESTRUCTURA Y COMPOSICIÓN QUÍMICA

El suelo desde el punto de vista físico es la interfase entre la biosfera y la litosfera, está constituido por una mezcla variable de partículas minerales, materia orgánica, aire y una disolución acuosa. El suelo formado por meteorización sobre el medio rocoso original constituye el soporte material para el desarrollo de organismos vivos (de Haan y Van Riemsdijk, 1986).

La Organización Internacional de Normalización (ISO 11074-1) define el suelo como la capa superior de la corteza terrestre, compuesto de partículas minerales, materia orgánica, agua, aire y organismos vivos, y es la interfaz entre la tierra (geosfera), el aire (atmósfera) y el agua (hidrosfera).

Según esta definición, dentro del suelo vamos a poder considerar dos partes fundamentalmente: la parte biótica y la parte abiótica.

La parte biótica o parte viva del suelo, comprende una gran variedad de organismos: raíces de plantas, fauna del suelo y microorganismos, principalmente bacterias y hongos.

La parte abiótica del suelo, está constituida por tres fases diferentes:

Fase sólida: Constituida por partículas que constituyen el soporte que confiere rigidez y firmeza al suelo. Entre estas partículas existen huecos de forma y tamaño diferente denominados poros del suelo. En estos poros se encuentran la fase líquida y gaseosa del suelo. El volumen ocupado por los poros del suelo es variable y depende del tipo de suelo. Según de Hann y Van Riemsdijk (1986) el volumen de poro en suelos arenosos es de 40-55% del total, para suelos arcillosos del 50 -70% y para suelos de turba puede superar el 80%. Dentro de la fase sólida del suelo se distinguen dos fracciones: la fracción orgánica y la fracción mineral

La fracción orgánica proviene fundamentalmente del material vegetal y está formada por restos vegetales en diferente estado de descomposición y sustancias húmicas, que son el resultado final de esa descomposición. Estos compuestos húmicos contienen un gran número de grupos con carga negativa y una gran superficie específica ( $800\text{m}^2/\text{g}$ ) por lo que juega un importante papel en la adsorción electrostática de cationes, la unión del agua y la cohesión de las partículas del suelo, responsable de su estabilidad estructural.

La fracción mineral está fundamentalmente formada por cuarzo, oxihidróxidos de hierro, aluminio y manganeso y por minerales de la arcilla. Los minerales de la arcilla y los oxihidróxidos son los responsables de la reactividad del suelo, reactividad debida principalmente a su elevada área específica y a la densidad de carga que poseen, principalmente el grupo de las arcillas.

La carga negativa de las arcillas, de las sustancias húmicas (dependiendo del pH) y en ocasiones de los óxidos, dotan al suelo de una elevada capacidad de adsorción de los cationes, característica muy importante a tener en cuenta en un estudio de contaminación por metales pesados.

**Fase Gaseosa:** Representa el contenido en gases atmosféricos del suelo 20-30% de aire, aunque varía en función de la porosidad del suelo

La composición del aire edáfico varía con la profundidad: en la parte mas superficial la presión parcial del oxígeno tiende a ser la correspondiente a la atmósfera (0,21 atm), pero decrece con la profundidad, de forma que en la zona más profunda el ambiente tiende a ser anóxico. Esta falta de oxígeno favorece los procesos anaerobios en los que se generan gases reductores ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , ..). Por el contrario la presión parcial del  $\text{CO}_2$  aumenta con la profundidad, alcanzándose valores de 2-10 atmósferas.

**Fase Líquida:** Es la fina capa acuosa que se encuentra en los poros del suelo. Esencialmente es una disolución de sales, aunque también posee coloides orgánicos procedentes de la descomposición de plantas principalmente. La disolución del suelo actúa de intermediario entre la litosfera y los organismos vivos, tiene una interrelación con la atmósfera, una relación indirecta con los gases atmosféricos y dependiendo del balance evaporación-lluvia, puede tener lugar la infiltración de agua edáfica hacia horizontes más profundos.

Los iones están presentes en la disolución del suelo por causas distintas, las principales son:

- Meteorización mineral
- Descomposición de la materia orgánica
- Lluvia
- Procesos de intercambio iónico entre la disolución del suelo y las partículas coloidales, tanto minerales como orgánicas
- Mecanismos de entrada exógenos, como por ejemplo el riego con agua de alto contenido salino, los procesos de fertilización o el vertido de contaminantes solubles.

Hay que señalar que los procesos de descomposición de materia orgánica liberan iones de manera más rápida que la meteorización mineral, con lo que el segundo mecanismo adquiere un papel predominante a corto término.

Por otra parte no todos los iones procedentes de las fuentes mencionadas pasan íntegramente a la disolución del suelo. Existen procesos de retención edáfica que dificultan la lixiviación de los iones por parte del medio acuoso percolante y que, en consecuencia, dosifican su pérdida a través de los horizontes más profundos.

Desde el punto de vista químico el suelo es una mezcla química extraordinariamente compleja de diferentes sustancias minerales y orgánicas.

En la formación de un suelo actúan cinco factores: el clima, la topografía, los organismos vivos, el material original y el tiempo. La composición química de un suelo viene determinada, en buena parte, por el tipo de material originario (roca), puesto que es el material base a partir del cual se genera el suelo. Estas rocas cuando afloran a la superficie, dejan de ser estables, a partir de este momento, tienen lugar procesos químicos, físicos y biológicos sobre la roca, dando lugar al fenómeno de meteorización.

Debido, sobre todo, a la infiltración de agua edáfica, que produce una cierta meteorización química, así como a la actividad orgánica, se desarrolla una estructura secuencial en capas distintas, según la profundidad, denominada horizontes. El conjunto de los horizontes, denominado perfil, da una idea de la estructura global de un suelo.

Los distintos horizontes del suelo, los cuales pueden distinguirse visualmente, tienen diferentes propiedades físicas y químicas, dependiendo del proceso de formación del suelo. Básicamente, en un suelo pueden distinguirse tres horizontes, (Doménech, 1997). De menor a mayor profundidad son los siguientes:

*Horizonte A:* Esta constituido por partículas minerales y materia orgánica fresca y parcialmente descompuesta. Es una zona del suelo donde se produce mucha lixiviación, principalmente de sales de Fe, Al y Mn. Contrarrestando la acumulación de materia orgánica procedente de organismos vivos, tiene lugar una transferencia de compuestos orgánicos sencillos hacia horizontes más profundos. En este horizonte predominan los materiales silíceos.

*Horizonte B:* Se produce la acumulación de los compuestos de lixiviación procedentes del horizonte A. En esta región tiene lugar una lixiviación moderada y la oxidación de materia orgánica. Este horizonte, contiene óxidos de Fe(III), por lo que acostumbra a tener una cierta coloración entre amarilla y marrón. Así mismo, hay presencia predominante de silicatos laminares.

*Horizonte C:* Es el más profundo y se caracteriza por la práctica inexistencia de lixiviación. En esta zona de meteorización pobre, se observa la presencia de material poco particulado.

*Fig.1.1: Ejemplo de perfil de suelo.*



## 1.2 CONTAMINACIÓN DEL SUELO POR METALES PESADOS

### 1.2.1 METALES PESADOS

Se considera metal pesado al elemento metálico que tiene una densidad igual o superior a  $6 \text{ g/cm}^3$  cuando está en forma elemental (Kabata-Pendías y Pendías, 1992), o cuyo número atómico es superior a 20 (excluyendo los metales alcalinos o alcalinotérreos). Su presencia en la corteza terrestre es inferior al 0,1% y casi siempre menor del 0,01%. Junto a estos metales pesados hay otros elementos químicos, arsénico, boro, bario y selenio que se suelen englobar con ellos por presentar orígenes y comportamientos asociados.

Algunos autores consideran esta definición un tanto ambigua y prefieren utilizar la denominación de metales traza (Ward, 1995). Bajo esta denominación se engloban todos los elementos presentes a concentraciones no detectables mediante técnicas de análisis clásicas, de forma que se considera elemento traza a los elementos detectables en un rango de concentración de 100 a 0,01 mg/kg y se reserva el término ultratrazas a niveles comprendidos entre 0,01 mg/kg y  $10 \mu\text{g/Kg}$ .

Nosotros hemos optado por la utilización del término metales pesados, ya que en algunos casos están presentes en concentraciones que sobrepasan los 100 mg/kg, por lo que a partir de este punto siempre nos referiremos a ellos utilizando esta denominación.

Dentro de los metales pesados se distinguen dos grupos:

Oligoelementos: Necesarios para el desarrollo de la vida de determinados organismos. Son requeridos en pequeñas cantidades o cantidades traza y pasado cierto umbral se vuelven tóxicos. Dentro de este grupo se encuentran: arsénico, boro, cobalto, cromo, cobre, molibdeno; manganeso, níquel; selenio y cinc.

Metales pesados sin función biológica conocida: Metales cuya presencia en determinadas cantidades en los seres vivos, provocan disfunciones en sus organismos. Resultan altamente tóxicos y presentan la propiedad de acumularse en los organismos vivos. Son, principalmente: Cd, Hg, Pb, Cu, Ni, Sb, Bi.

Los metales pesados han sido objeto de atención por sus características contaminantes peculiares (Fachinelli y col. 2001):

- Poseen carácter acumulativo, su concentración no disminuye con el tiempo.
- Son necesarios y beneficiosos para las plantas y otros organismos a determinados niveles, pero también son tóxicos cuando exceden unos niveles de concentración.
- Están siempre presentes en los suelos a unos niveles de concentración denominados niveles fondo, cuyo origen no es externo, sino que proviene del material parental originario de las rocas y su transformación.
- Con frecuencia se encuentran como cationes que interactúan fuertemente con la matriz del suelo, lo que en ocasiones se traduce en

que incluso a altas concentraciones pueden encontrarse en forma química no dañina o inerte. Sin embargo estos metales pueden mobilizarse y cambiar de forma química debido a cambios en las condiciones medioambientales, cambios en el uso del suelo o por saturación de la capacidad de tamponamiento del suelo. Por esta razón se les ha catalogado como bomba de relojería química (Stigliani 1993).

Debido a estas características es necesario profundizar en el estudio de la procedencia de los metales pesados en el suelo y en los factores que modifican la disponibilidad que presentan.

### 1.2.2 ORIGEN DE LA CONTAMINACIÓN DEL SUELO POR METALES PESADOS

El contenido de metales pesados en suelos, debería ser únicamente función de la composición del material original y de los procesos edafogénicos que dan lugar al suelo, pero la actividad humana incrementa el contenido de estos metales en cantidades considerables, siendo esta, sin duda, la causa más frecuente de su presencia a niveles tóxicos.

Cabe distinguir, por tanto dos tipos de procedencia para los metales pesados:

Origen natural: Los metales pesados al meteorizarse, se concentran en los suelos. Estas concentraciones naturales de metales pueden llegar a ser tóxicas, debido a que pueden ocasionar acumulación de algún metal en plantas y ocasionar efectos tóxicos para los animales que las consumen.

Las rocas ígneas ultrabásicas (como las peridotitas y las serpentinas) presentan los más altos contenidos en metales pesados, seguidas de las ígneas básicas (como los gabros y basaltos). Las menores concentraciones se encuentran en las rocas ígneas ácidas (como el granito) y en las sedimentarias (como las areniscas y las calizas). Los porcentajes más altos se dan para el Cr, Mn y Ni, mientras que el Co, Cu, Zn y Pb se presentan en menores cantidades, siendo mínimos los contenidos para el As, Cd y Hg.

En los suelos, los más abundantes son el Mn, Cr, Zn, Ni y Pb (1-1.500 mg/kg; el Mn puede llegar a 10.000 mg/kg). En menores concentraciones se encuentran el Co, Cu y As (0,1-250 mg/kg) y con mínimos porcentajes el Cd y Hg (0,01-2 mg/kg), según Bowen (1979).

Sin embargo, en el proceso natural de transformación de las rocas para originar los suelos, los metales pesados aunque se encuentren a elevadas concentraciones, no suelen rebasar los umbrales de toxicidad y además se encuentran bajo formas muy poco asimilables para los organismos.

Origen Antropogénico : En muchos casos el contenido y la movilidad de los metales pesados en suelos se incrementa por causas no naturales, siendo la actividad humana, la causa mas frecuente de este incremento.

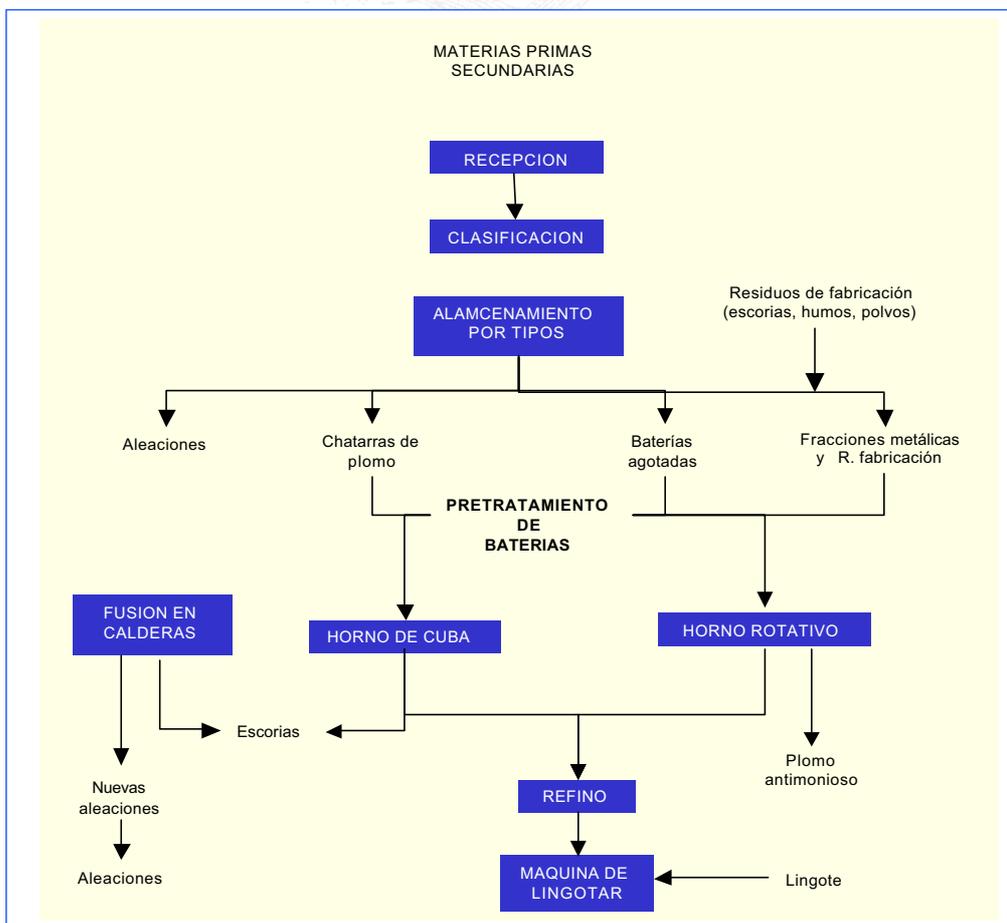
Las actividades que provocan una modificación del contenido natural son muy variadas: vertidos industriales, vertidos procedentes de actividades mineras, aplicación de productos químicos agrícolas y lodos residuales, gases de combustión, emisión de partículas del tráfico rodado y por último aunque no menos importantes los residuos sólidos de origen doméstico, (Lund, 1990).

Las mayores fuentes industriales incluyen fábricas de hierro y acero que emiten metales asociados con las menas de hierro, como el níquel. Los metales asociados con áreas muy industrializadas incluyen arsénico, cadmio, cromo, hierro y níquel.

En este sentido y dado que nuestro estudio incluye la determinación de la contaminación de suelos próximos a una planta industrial, Ferroaleaciones S. A., dedicada fundamentalmente a la transformación de plomo secundario (Newman, 2000), vamos a describir con mayor detalle este proceso, incidiendo en aquellos aspectos medioambientales que de las diferentes etapas del proceso se puedan derivar.

La metalurgia del plomo en España se reduce a la recuperación de este metal de diferentes materiales: aleaciones, baterías, chatarras de plomo y otros residuos de fabricación (escorias, polvos, etc.). El proceso de recuperación puede visualizarse en el diagrama correspondiente a la figura 1.2.

*Fig. 1.2: Proceso de transformación de plomo secundario*



La producción de plomo secundario es una fuente potencial de contaminación del aire, suelo y agua en muchas de las etapas de fabricación. De forma esquemática (tabla 1.1), se expone a continuación la problemática medioambiental asociada a cada etapa y las correspondientes afecciones.

*Tabla 1.1: Problemática ambiental asociada a la transformación de plomo secundario. MINER*

<b>ETAPA</b>	<b>Problemática Medioambiental</b>	<b>AFECCION</b>
<b>Recepción, Clasificación y Almacén de materias primas</b>	C. Atmosférica	Partículas con contenido en Pb
	C.Hídrica	Aguas contaminadas con plomo
<b>Tratamiento de baterías</b>	C. Atmosférica	Gases
	C.Residuos	Pasta de yeso con plomos y escorias
<b>Fusión</b>	C. Atmosférica	Polvos, humos, metales (Pb y Cd), SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub>
	C.Residuos	Escorias
<b>Refino</b>	C. Atmosférica	Polvos, SO <sub>x</sub> , metales
<b>Aleación/ Lingoteo</b>		Irrelevante

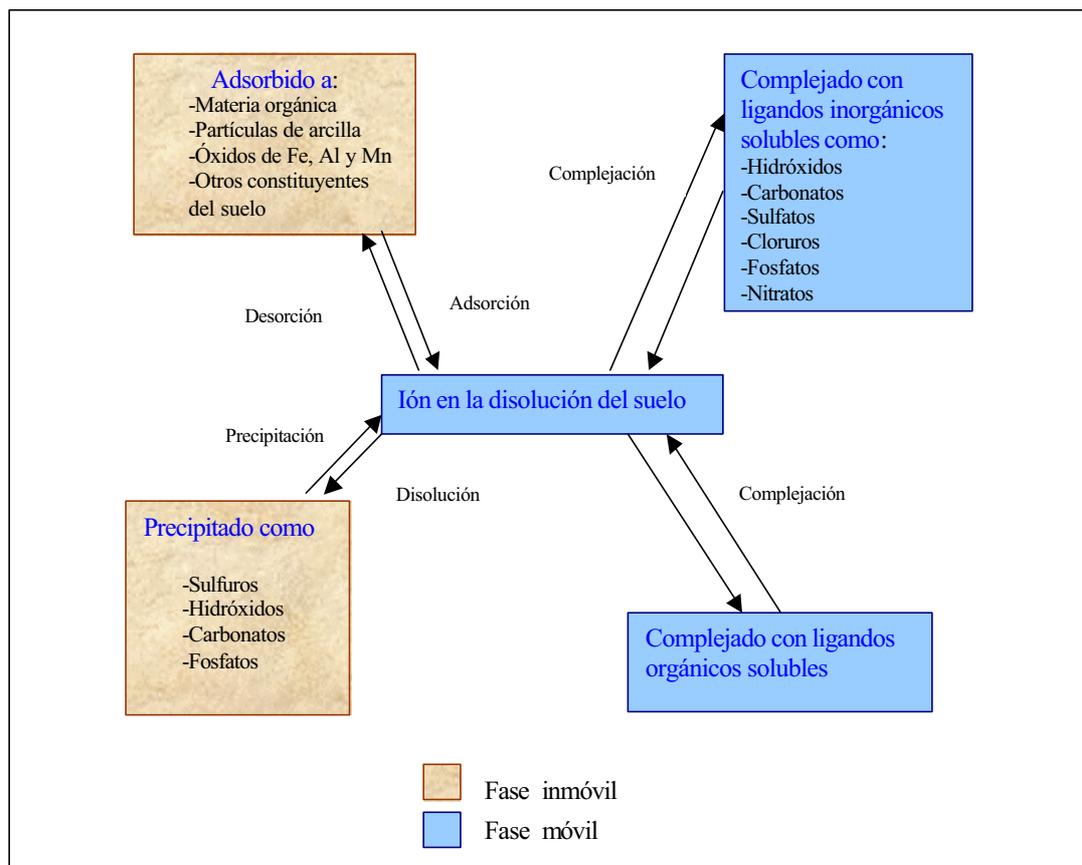
De las afecciones mencionadas, resaltamos la posible contaminación atmosférica por metales, plomo y cadmio principalmente, que por depósito de los mismos, puede provocar un aumento de los niveles de estos metales en suelos próximos a la planta así como la contaminación por acumulación de residuos en zonas próximas. De aquí, que uno de los objetivos de nuestro estudio sea la determinación y caracterización de metales pesados en este tipo de suelos.

### 1.2.3 TOXICIDAD DE LOS METALES PESADOS

El grado de toxicidad de los metales pesados en el suelo no solo depende del tipo de elemento de que se trate y de la concentración en que se encuentre, si no que tiene una especial incidencia la forma química o física en que se presente, ya que regula su disponibilidad y por tanto el efecto contaminante producido.

En la figura 1.3 se muestra, de manera esquemática, la forma en que los metales están presentes en la fase móvil o en la fase inmóvil del suelo y el tipo de reacción que permite el paso de metal de una fase a otra.

Fig. 1.3: Diagrama de movilidad de metales pesados en suelo



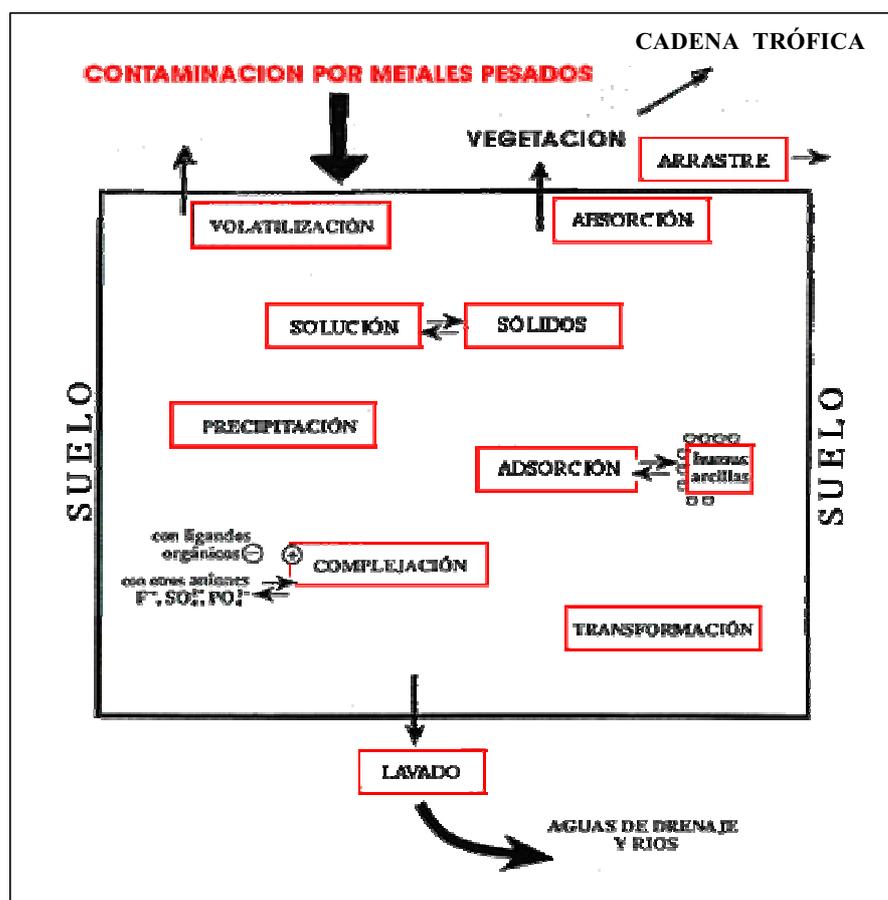
#### 1.2.4 DISPONIBILIDAD DE LOS METALES PESADOS EN EL SUELO

Los metales pesados incorporados al suelo pueden seguir cuatro diferentes vías:

- Pueden quedar retenidos en el suelo, ya sea disueltos en la solución del suelo o bien fijados por procesos de adsorción, complejación y precipitación.
- Pueden ser absorbidos por las plantas y así incorporarse a las cadenas tróficas
- Pueden pasar a la atmósfera por volatilización.
- Pueden movilizarse a las aguas superficiales o subterráneas.

De forma esquemática puede visualizarse en el siguiente cuadro adaptado de Calvo Anta (1996).

Fig. 1.4: Vías de contaminación de metales pesados en suelos. Calvo de Anta (1996)



### 1.2.5 FACTORES DEL SUELO QUE AFECTAN A LA DISPONIBILIDAD Y ACUMULACIÓN DE LOS METALES PESADOS

El establecimiento de las características edáficas de un suelo resulta imprescindible a la hora de determinar la toxicidad de un metal pesado ya que de estas características depende el comportamiento del suelo frente a la acumulación de metal.

#### 1.2.5.1 pH

Es uno de los parámetros de más influencia en los procesos edáficos, en la reactividad del suelo y en la movilidad de los contaminantes.

La concentración de un metal en la disolución del suelo y por tanto su biodisponibilidad y su toxicidad potencial, está controlada por las reacciones de adsorción y desorción que ocurren en la materia coloidal del suelo.

Estos procesos de adsorción de metales por el suelo se ven fuertemente influenciados por diversos parámetros edáficos y en concreto por el pH como se

pone de manifiesto en numerosos estudios: Gerriste and van Driel (1984), Naidu y col. (1994), en los que se comprueba que en general los suelos de pH más básicos presentan adsorción más fuerte para los metales pesados que los de pH más ácidos. Hooda y Alloway (1994a, 1994b, 1998), han estudiado la adsorción de cadmio y plomo en diferentes suelos y han comprobado la influencia del pH, estableciendo también en sus conclusiones que los suelos de pH más básico presentan mayor retención de los metales.

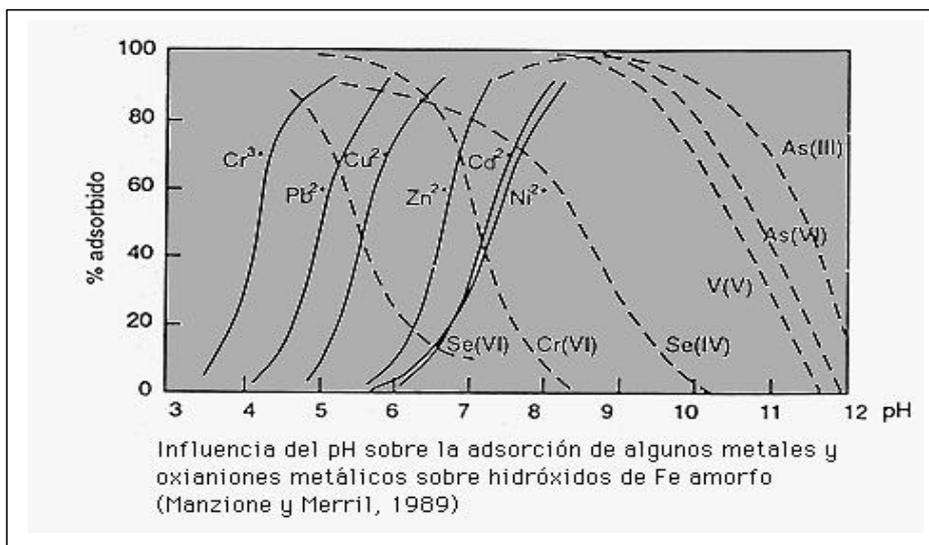
La mayoría de los metales pesados tienden a estar más disponibles a pH ácidos a excepción hecha de arsénico, molibdeno, selenio y cromo, los cuales presentan mayor disponibilidad en suelos de pH alcalino.

Sauvé y col. (1997, 2000) han estudiado la variación en la solubilidad de cobre y cadmio en suelos contaminados en función de los niveles de metal presente en el suelo, el pH y el contenido en materia orgánica. La influencia del pH también se pone de manifiesto al estudiar la distribución de metales entre suelo y disolución de suelo, observando un decrecimiento marcado de la disponibilidad del metal al incrementar el pH.

El pH es por tanto, un parámetro importante para definir la movilidad de los diferentes componentes minerales, ya que su valor influye directamente en la solubilidad de los cationes. En algunos los fija, disminuyendo su solubilidad aparente, con lo que las plantas no podrán absorberlos y por el contrario, en otros casos favorecerá su movilidad aumentando su solubilidad y haciendo que la concentración de las especies resultantes alcance niveles tóxicos (Krishnamurti, 2003).

Según Manzione y Merrill (1989) la adsorción de los metales y por tanto su solubilidad está fuertemente condicionada por el pH del suelo. Esta dependencia puede observarse en la figura 1.5.

*Fig. 1.5: Influencia del pH sobre la adsorción de algunos metales sobre hidróxidos de hierro amorfo. Manzione y Merrill, 1989*



En general se considera que el pH normal de los suelos está entre 6 y 7, los suelos con  $\text{pH} < 4,5$  se consideran muy ácidos y los suelos de  $\text{pH} > 8,5$  son alcalinos. En la tabla 1.2 se muestran los principales efectos esperables para los distintos intervalos de pH tal y como establece el USDA (Departamento de Agricultura de los Estados Unidos, 1971)

*Tabla 1.2: Clasificación de los suelos en función del pH y efectos esperables. USDA 1971*

<b>pH</b>	<b>Evaluación</b>	<b>Efectos esperables en el intervalo</b>
< 4,5	Extremadamente ácido	Condiciones muy desfavorables
4,5-5,5	Muy fuertemente ácido	Posible toxicidad por $\text{Al}^{3+}$
5,1-5,5	Fuertemente ácido	Exceso: Co, Cu, Fe, Mn, Zn Deficiencia: Ca, K, N, Mg, Mo, P, S Suelos sin carbonato cálcico El hormigón ordinario resulta atacado Actividad bacteriana escasa
5,6-6,0	Medianamente ácido	Intervalo adecuado para la mayoría de los cultivos
6,1-6,5	Ligeramente ácido	Máxima disponibilidad de nutrientes
6,6-7,3	Neutro	Mínimos efectos tóxicos Por debajo de $\text{pH}=7,0$ el carbonato cálcico no es estable en el suelo
7,4-7,8	Medianamente básico	Suelos generalmente con carbonato cálcico
7,9-8,4	Básico	Disminuye la disponibilidad de P y B
8,5-9,0	Ligeramente alcalino	En suelos con carbonatos, estos pH básicos suelen deberse al $\text{MgCO}_3$ , si no hay sodio intercambiable
9,1-10,0	Alcalino	Presencia de carbonato sódico
> 10,0	Fuertemente alcalino	Elevado porcentaje de sodio intercambiable Toxicidad: Na, B Movilidad del P como $\text{Na}_3\text{PO}_4$ Actividad microbiana escasa Micronutrientes poco disponibles, excepto Mo

Existen diversos métodos para la medida del pH, obteniéndose valores diferentes dependiendo del método utilizado, pudiéndose encontrar, para una misma muestra, valores de pH que varían entre 0,5 y 1,5 unidades (Tucker y col., 1987), por lo que será necesario especificar el método aplicado. A continuación citamos los métodos mas utilizados:

- **pH de extracto con agua:**

Se prepara una mezcla suelo-agua en diferentes proporciones peso-volumen (1:2; 1: 2,5; 2:3) se agita durante una hora, se centrifuga y se mide el pH en extracto acuoso.

- **pH de disolución con electrolito:**

Las mezclas se realizan con la disolución de electrolito (habitualmente KCl o  $\text{CaCl}_2$ ) se agita durante una hora y se mide el pH directamente en la suspensión. El pH obtenido suele ser menor que el obtenido en otros métodos ya que se liberan mas protones al intercambiarse con los cationes del electrolito.

Nilson y col. (1995), han determinado el pH de distintos suelos utilizando tres reactivos distintos: agua, cloruro cálcico 0,01M y cloruro potásico 1M encontrando

diferencias no solo en cuanto al reactivo utilizado, sino en función de la proporción disolución:suelo.

- ***pH en una suspensión:***

Se preparan mezclas suelo-agua en distinta proporción peso-volumen, se agita durante una hora y se mide el pH directamente en la suspensión. El pH así medido es el que más se acerca al pH real del suelo. Si se deja sedimentar se puede medir el pH de la fase acuosa sobrenadante. Este pH suele ser mayor que el obtenido en la suspensión, lo que se conoce como efecto de suspensión.

Este último método es el utilizado en este trabajo realizando la comparación entre el pH obtenido en la suspensión y el pH del líquido sobrenadante.

### **1.2.5.2 Textura**

El término textura se utiliza para representar la composición granulométrica del suelo. Cada término textural se corresponde con una determinada composición cuantitativa de arena, limo y arcilla.

La arcilla tiene un papel fundamental a la hora de caracterizar la contaminación de metales pesados en suelos ya que influye sobre su movilidad. Tiende a adsorber a los metales pesados, que quedan retenidos en sus posiciones de cambio. Por el contrario los suelos arenosos, carecen de esta capacidad de fijación por lo que los metales pesados pasan rápidamente al subsuelo y pueden contaminar los niveles freáticos.

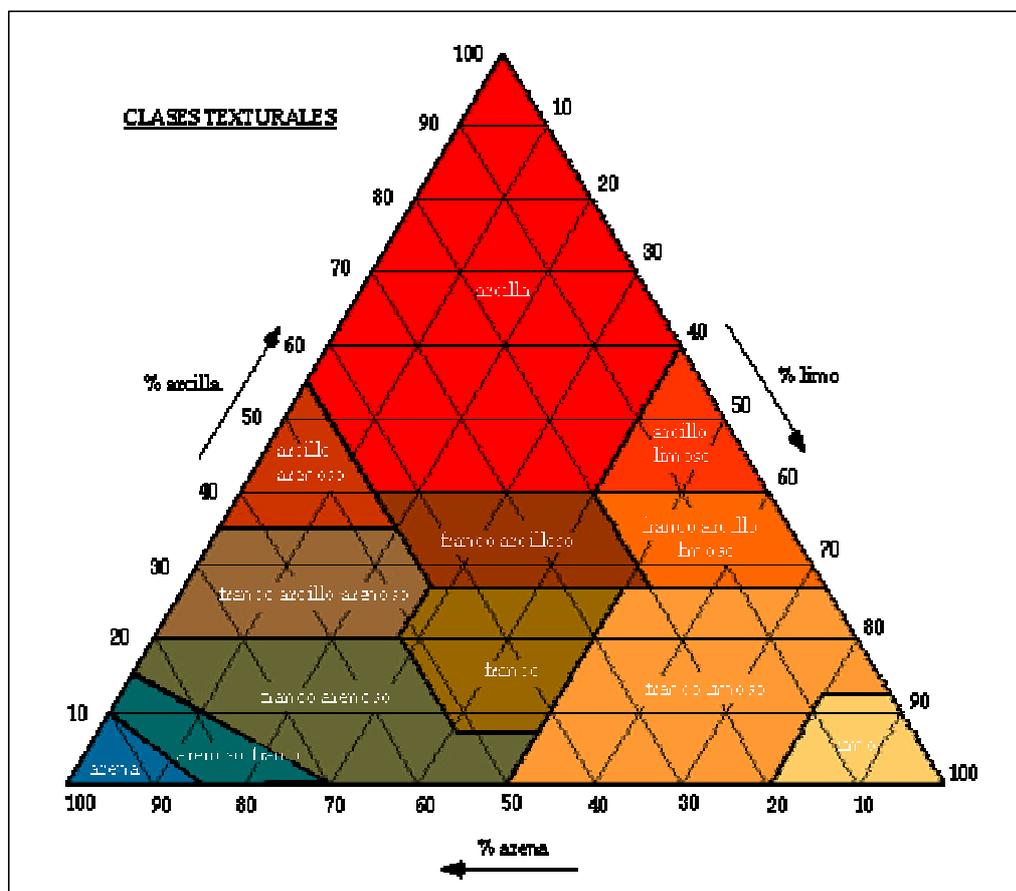
Hooda y Alloway (1998), han encontrado correlación positiva entre el contenido de arcilla y los parámetros de retención de cadmio y plomo al estudiar las isotermas de adsorción, y correlación negativa respecto al contenido en arenas de distintos suelos.

Los términos texturales se definen de una manera gráfica en un diagrama triangular que representa los valores de las tres fracciones (ver figura 1.6)

Las combinaciones posibles en los porcentajes de arcilla, limo y arena pueden agruparse en unas clases texturales. La fracción de arcillas resulta ser la más determinante en el comportamiento de un horizonte y en consecuencia en el comportamiento del suelo que las restantes fracciones, debido a lo cual de forma sencilla pueden clasificarse los suelos atendiendo al contenido en arcilla como:

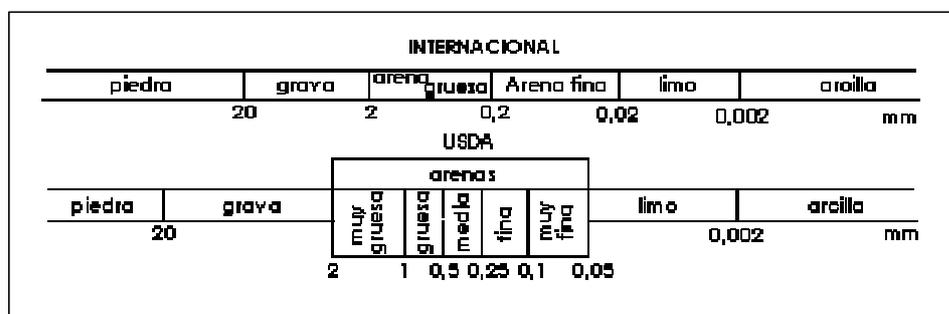
arenosos	< 10 % arcilla
francos	10 -30 % arcilla
arcillosos	> 30 % arcilla

*Fig. 1.6: Clases Texturales: Diagrama triangular*



La determinación de cada fracción se realiza por tamaño de partícula para lo cual se han establecido diversas clasificaciones granulométricas entre las que destacan la clasificación Internacional y la del USDA. Estas dos clasificaciones se reproducen en la figura 1.7.

*Fig. 1.7: Clasificaciones Granulométricas: Internacional y USDA*



La textura de un suelo da una idea de su porosidad, parámetro que determina la permeabilidad del suelo es decir la velocidad con que agua y aire se mueven

desde las capas altas a las más profundas. Otro parámetro importante que define la textura es la estructura, que da una idea de cómo se unen las partículas entre sí. Todos estos parámetros en su conjunto definen la capacidad del suelo en retener agua, airearse y en poder ser cultivado.

Las partículas de arcilla, dada su gran superficie específica, intercambian iones de la disolución del suelo, lo que hace que tenga un buen poder de retención de nutrientes. No obstante, se compactan muy fácilmente, con lo que su capacidad de retención es buena, pero su capacidad de infiltración es baja. Es por esta razón que los suelos arcillosos suelen estar inundados.

En el lado opuesto están los suelos arenosos, los cuales, si bien son fácilmente cultivables, tienen poca capacidad de retención de agua y de nutrientes debido al gran tamaño de poros que los caracteriza.

El suelo franco, es un suelo formado por una mezcla determinada de arcilla, arena y limo, que presenta unas propiedades óptimas para el cultivo. En concreto, la proporción de cada una de las fracciones inorgánicas que caracteriza un suelo franco gira entorno de un 40% de arena, un 40% de limo y un 20% arcilla.

Elkhatib y col. (1991), observaron que la retención de plomo en suelos era mayor en suelos calcáreos, seguido de suelos arcillosos, correspondiendo el menor valor a los suelos arenosos.

### **1.2.5.3 Mineralogía de las arcillas**

En el apartado anterior se ha hecho referencia a la capacidad que poseen las arcillas para retener los metales pesados del suelo.

El término arcilla se utiliza en mineralogía para designar el conjunto de minerales de pequeño tamaño de partícula, pertenecientes a la subclase de los filosilicatos. Son aluminosilicatos hidratados con estructuras de hojas, con espaciamentos y contenidos en los espacios interlaminares característicos para cada mineral.

Los minerales de la arcilla ejercen una gran influencia sobre las propiedades físicas y químicas de los suelos, como consecuencia de su pequeño tamaño de partícula, alta superficie específica y sus propiedades para intercambiar cationes (Porta, J. y col., 1999).

Las unidades principales en la formación de los minerales de arcilla son disposiciones bidimensionales de tetraedros de silicio-oxígeno y disposiciones bidimensionales de octaedros de aluminio o magnesio con oxígenos hidroxilos. La diferente unión de estas capas da lugar a los diferentes minerales con propiedades y comportamiento diferente en cuanto a la capacidad de adsorción de metales y de intercambio catiónico, de ahí la importancia de su caracterización.

Los tipos de minerales de arcilla laminares, se agrupan en cinco grupos diferentes:

### Grupo de la Caolinita

No presenta sustituciones isomórficas significativas, lo que se traduce en una estructura eléctricamente neutra. La capacidad de intercambio catiónico (CIC) es baja y la carga, que depende del pH, es variable.

### Arcillas micáceas: Illitas

Son frecuentes en suelos del área mediterránea. Poseen un déficit de carga parcialmente equilibrado por  $K^+$  interlamina fijado, por lo que no es intercambiable. Al quedar bloqueadas sedes de intercambio, la CIC es menor de lo que sería de esperar atendiendo a las sustituciones isomórficas, aproximadamente es de 10-40  $cmol(+)Kg^{-1}$ .

### Grupo de las Esmectitas

Presentan menos sustituciones isomórficas que la Illitas, lo que hace que posean menor carga eléctrica de superficie. Las sustituciones isomórficas definen las diferentes especies minerales dentro del grupo. La capacidad de intercambio catiónico es alta, 80- 150  $cmol(+)Kg^{-1}$ . Son arcillas con una actividad coloidal, plasticidad y cohesión elevadas.

### Grupo de las Vermiculitas

Su estructura se asemeja a la de una mica, de la que pueden proceder por meteorización, aunque poseen una carga menor. Su CIC es muy elevada, de 120 a 150  $cmol(+)Kg^{-1}$  y la superficie específica de 600-800  $m^2g^{-1}$ .

### Grupo de la Cloritas

Es un mineral relativamente poco frecuente en suelos, por su baja estabilidad. El mineral no es expandible y su CIC es baja similar a la de una illita, de 10 a 40  $cmol(+)Kg^{-1}$ . La superficie específica efectiva tiene un valor intermedio, de 70 a 150  $m^2g^{-1}$ .

Además de los minerales arcillosos anteriormente mencionados, pueden encontrarse minerales de arcilla interestratificados con propiedades intermedias respecto a los minerales componentes.

En definitiva, la capacidad de cambio de cationes es mínima para los minerales del grupo de la caolinita, baja para las micas, alta para las esmectitas y máxima para las vermiculitas.

La diferencia en la estructura de caolinitas y esmectitas es notable y como consecuencia el comportamiento de ambas frente a procesos de adsorción de metales. Miranda-Treviño y Coles (2003), han analizado la adsorción de Pb, Zn y Cd a distintas concentraciones utilizando caolinita y diferentes tiempos de exposición, encontrando que se produce una reducción en el pH de la disolución de partida.

La determinación de los distintos tipos de minerales de arcilla puede llevarse a cabo mediante distintas técnicas de identificación. La difracción de rayos X sigue siendo una de las técnicas más útiles y más generalizadas para la identificación de

los componentes cristalinos del suelo (Russell, 1981; Grim, 1982) y será la que utilizaremos en nuestro trabajo de caracterización.

Las arcillas presentan reflexiones características, dentro de unas horquillas, que permite su total caracterización. Sin embargo en ocasiones, diferentes tipos de arcillas pueden tener señal en la misma zona del difractograma, por lo que es necesario realizar algunos tratamientos previos. En concreto, suele utilizarse un tratamiento térmico y otro con etilenglicol que provocan el desplazamiento de las señales y permiten discernir unas especies de otras.

A partir de estas observaciones del difractograma se establece el tipo estructural y, posteriormente mediante una serie sistemática de test, la especie mineral dentro del tipo estructural.

Nemecz (1981), propone un sistema que comprende una secuencia de etapas lógicas, cada etapa reduce el número de opciones posibles.

El punto de partida es el valor del espaciado  $d(\text{Å})$  de la reflexión basal que permite el establecimiento de 5 grupos principales en una primera etapa:

<b>Reflexión basal más intensa (Å)</b>	<b>Código de Nemecz</b>
7	1
9,1-9,4	2
10-11	3
12-15	4
20	5

#### **1.2.5.4 Salinidad (Doménech X.,1997)**

La salinidad viene determinada por el contenido en sales de un suelo y es un parámetro de influencia en la movilización de metales pesados.

El aumento de la salinidad puede incrementar la movilización de metales pesados por dos mecanismos. En primer lugar, los cationes asociados con las sales (sodio y potasio) pueden reemplazar a metales pesados en lugares de adsorción. En segundo lugar, los aniones cloruro pueden formar complejos solubles estables con metales pesados tales como cadmio, cinc y mercurio.

Calmano y col. (1992), han demostrado la influencia de la salinidad en la movilización de metales pesados en sedimentos contaminados, incrementando la salinidad de las muestras mediante experimentos realizados en laboratorio.

Los suelos con elevada salinidad suelen ser suelos de pH básicos.

La conductividad eléctrica es la magnitud que se utiliza para caracterizar el grado de salinidad de un suelo, ya que esta directamente relacionada con la concentración de iones en disolución.

La medida de la conductividad del extracto acuoso de un suelo, permite establecer una estimación de la cantidad de sales que contiene. Este valor

dependerá de la proporción suelo: agua ya que una mayor proporción en agua extrae más sales de las que realmente se encuentran libres cuando el suelo contiene su humedad propia. Además las especies iónicas extraídas, pueden ser diferentes a las que se encuentran presentes en los extractos del suelo. Una consecuencia del exceso de salinidad en los suelos es la aparición de calveros y por tanto la pérdida de la fertilidad.

Para medir la conductividad utilizamos el líquido sobrenadante obtenido en la medida del pH.

Los suelos pueden clasificarse en función de su conductividad

Denominación	Conductividad ( $\mu\text{S/cm}$ )
No salino	<350
Ligeramente salino	350 – 650
Salino	650 – 1150
Muy salino	>1150

#### 1.2.5.5 Materia Orgánica

La materia orgánica reacciona con los metales dando lugar a complejos de cambio o quelatos, de esta forma los metales migran con mas facilidad a lo largo del perfil.

La materia orgánica puede adsorber tan fuertemente a algunos metales que pueden quedar en posición no disponible para las plantas. Por este motivo, algunas plantas de suelos con contenidos elevados en materia orgánica presentan carencias de elementos como el cobre. El plomo y el cinc forman quelatos solubles muy estables.

Existen numerosos estudios sobre la influencia que la materia orgánica de suelo ejerce sobre la retención de los metales:

Elliot y col. (1985), han estudiado el efecto de la adsorción sobre Cd, Cu, Pb y Zn simultáneamente de la materia orgánica de los suelos, sugiriendo que un mayor contenido en materia orgánica incrementa la retención del cadmio sobre el cinc.

Neal y Sposito (1986), han investigado la adsorción de cadmio en pequeñas concentraciones por suelos con diferente composición química y mineralógica.

Sauvé y col. (1998), han estudiado el efecto que la materia orgánica y el pH tienen sobre la especiación de plomo en la disolución del suelo.

Strawn y Sparks (2000), en sus estudios sobre la influencia de la materia orgánica del suelo sobre la cinética y el mecanismo de las reacciones adsorción-desorción del Pb(II) en el suelo, encuentran que la materia orgánica tiene un papel importante en los procesos en los que se produce una baja desorción del metal.

Kashem y Singh (2001), comprobaron al estudiar el efecto de aplicación de materia orgánica en campos de arroz, que la concentración de metal soluble era mas

baja en los suelos tratados con materia orgánica y que esta variación se relaciona con cambios en los valores de pH y potencial para esos suelos.

Impellitteri y col. (2002), han estudiado la correlación entre la fracción de materia orgánica en disolución, en función del pH, y la desorción de Cd, Cu, Ni, Pb y Zn de 18 suelos alemanes poniendo de manifiesto que el efecto del carbono orgánico disuelto en la movilización de Cd, Ni y Zn solo se produce en sistemas que se encuentran a pH muy elevados.

Yanzheng Gao y col. (2003), han investigado el efecto de ácidos orgánicos en los procesos de desorción de Cd y Cu en suelos contaminados, encontrando que la presencia de citrato y tartrato a bajas concentraciones inhibe la desorción de cadmio, mientras que a altas concentraciones aparentemente la promueve.

Como ha podido comprobarse, la complejación por la materia orgánica del suelo, es uno de los procesos que gobiernan la solubilidad y disponibilidad de los metales pesados. La toxicidad de los metales pesados se potencia en gran medida, por su fuerte tendencia a formar complejos organometálicos, lo que facilita su solubilidad, disponibilidad y dispersión. La estabilidad de muchos de estos complejos frente a la degradación de los organismos del suelo, es una causa muy importante de la persistencia de la toxicidad. Aún así, hay que tener en cuenta que también la presencia de abundantes complejos puede reducir la concentración de los iones tóxicos en la disolución del suelo.

La materia orgánica representa una parte pequeña en peso de un suelo y sin embargo juega un importante papel al determinar la fertilidad del suelo. Sirve como fuente de alimento a los vegetales y microorganismos y participa en diversos procesos químicos edáficos afectando a las propiedades físicas del suelo. A veces participa en los procesos de meteorización de la materia mineral movilizandoc cationes metálicas y facilitando nutrientes a los organismos vivos.

El humus corresponde a aquel conjunto de sustancias poliméricas, de coloración que va de amarilla a marrón negruzca, cuyas moléculas tienen pesos moleculares altos y que son resistentes a la descomposición. La mayor parte es insoluble, siendo esta la razón por la que se acumula en los horizontes más superficiales del suelo.

La variación del contenido en materia orgánica en gran medida depende del tipo de cultivo del suelo o tipo de vegetación así como de la estación del año.

En *tierras arenosas* aquellas con apenas un 10% de arcilla, normalmente suelen ser pobres en materia orgánica debido a una fuerte mineralización producida por una aireación excesiva.

En *tierras francas* (10%-30% arcilla) no importa que los niveles de materia orgánica sean un poco inferiores a los de las tierras arenosas, ya que la adecuada presencia de arcilla es de por sí suficiente para reforzar la acción del complejo arcillo-húmico.

En cuanto a las *tierras arcillosas*, más del 30% de arcilla, los niveles de materia orgánica suelen ser altos, por mineralización deficiente debida, a falta de aireación, y por eso mismo interesa además mantener niveles lo más altos posibles

con el fin de favorecer esta aireación, creando un complejo arcillo-húmico equilibrado en ambos componentes.

En resumen podemos concluir que la materia orgánica ejerce una influencia importante en las propiedades del suelo. Sus efectos más beneficiosos son:

- Contribuye de modo importante al crecimiento de la vegetación, proporcionando elementos esenciales como nitrógeno, fósforo y azufre en cantidades importantes.
- Es una fuente de energía para los microorganismos.
- Regula la disponibilidad de muchos cationes metálicos que actúan como micronutrientes y de cationes tóxicos mediante la formación de complejos estables.
- La presencia de funciones ácidas en muchas de las moléculas de la materia orgánica favorece una acción tamponante ayudando al mantenimiento del pH.
- Capacidad de retención de agua, con lo que evita la desecación.
- La fracción húmica, debido a su capacidad adherente, favorece la formación de agregados, mejorando la estructura granular del suelo, favoreciendo la permeabilidad y aumentando la aireación.

La materia orgánica determinada en el suelo puede ser la total, que incluye residuos sin transformar o bien la correspondiente al “humus estable” que resulta ser más significativa. En el primer caso se emplea un método de calcinación y en el segundo el método de Walkley-Black (1974), este último es el seleccionado en este trabajo.

#### **1.2.5.6 Capacidad de intercambio catiónico (CIC)**

Se define como el número de moles de iones de carga positivos adsorbidos, que pueden ser intercambiados por unidad de masa seca, bajo unas unidades dadas de temperatura, presión, composición de la fase líquida y una relación masa-solución dada (Sposito, 1989)

En general cuanto mayor sea la capacidad de intercambio catiónico mayor será la capacidad del suelo de fijar metales. El poder de adsorción de los distintos metales pesados depende de su valencia y de su radio iónico hidratado, a mayor tamaño y menor valencia, menos fuertemente quedan retenidos.

La CIC de un suelo variará de horizonte a horizonte y en cada uno de ellos dependerá del tipo de arcillas y de los componentes orgánicos.

Dado que la carga neta procede de cargas permanentes y de cargas variables, la CIC depende del pH, lo que se hace notorio en aquellos horizontes con una proporción elevada de cargas variables. Por ello, el valor obtenido por la CIC de un suelo ácido será menor si se determina al pH del suelo, que si se utilizan soluciones tamponadas a mayor pH.

### 1.2.5.7 Potencial redox

La disponibilidad y movilidad de los metales pesados en el suelo, depende del estado de oxidación en que se encuentren y por tanto del potencial redox del suelo en unión a la variación del pH. La solubilidad de los metales depende del pH pero no son las mismas en condiciones oxidantes o reductoras. Según Kiekens (1984), la solubilidad de cinc, cadmio, cobre y plomo es mucho menor en condiciones reductoras que en condiciones oxidantes cuando se encuentran en medio ácido, probablemente debido a la formación de complejos organominerales y a la formación de sulfuros.

### 1.2.5.8 Carbonatos

Los carbonatos minerales son componentes mayoritarios de los suelos carbonatados y constituyen importantes superficies de adsorción para metales pesados. Su presencia puede tener efectos directos e indirectos sobre la movilidad y reactividad de los metales pesados: directa a través de las interacciones superficiales e indirecta a través de su efecto sobre el pH del suelo.

El carbono de los carbonatos del suelo, en contraste con el carbono orgánico, se presenta en forma de carbonatos poco solubles de metales alcalinotérreos, como  $\text{CaCO}_3$  (calcita),  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$  (dolomita). Aparecen en fragmentos de dimensiones variables, desde pedruscos y guijarros hasta polvo fino.

Un suelo es calizo a partir de un 10% de carbonato cálcico, existiendo exceso de caliza cuando este valor supera el 20%. Una tabla interpretativa adecuada es la siguiente:

Denominación	% de $\text{CaCO}_3$
Muy bajo	0 – 5
Bajo	5 – 10
Normal	10 – 20
Alto	20 – 40
Muy alto	> 40

Cuando un suelo es calizo influye en primer lugar en la textura, ya que favorece la rápida destrucción de la materia orgánica del suelo contribuyendo al empobrecimiento en humus. Además, eleva el pH por encima de 7 bloqueando en formas insolubles ciertos elementos nutrientes indispensables para la planta, como el hierro, dando lugar en este caso a la llamada “clorosis férrica”. Otros micronutrientes afectados de la misma manera son el manganeso, zinc y cobre, produciéndose en estos casos lo que se denominan enfermedades “carenciales”. También el fósforo se ve afectado por la caliza que lo retrograda a formas insolubles. De manera parecida también se ven afectados el potasio y el magnesio.

### 1.2.5.9 Cationes Intercambiables

La carga negativa predominante de los coloides del suelo produce la retención de cationes y reduce su pérdida por lixiviación dejándoles disponibles para la vegetación sobre todo los iones sodio, potasio, calcio y magnesio los cuales debido a su tamaño y baja carga precipitan con mucha dificultad.

Estos iones permanecen adsorbidos en las partículas coloidales, con lo que puede intercambiarse por otros iones de la disolución del suelo, por ello se denominan intercambiables. Se extraen normalmente con una disolución de acetato amónico a pH=7. Como los valores de los cationes solubles son tan pequeños, muchas veces se equipara el valor del catión extraíble al del catión intercambiable ya que su resta apenas cambia el resultado

Se pueden distinguir de los iones solubles en que mientras los intercambiables se extraen con una disolución de una sal neutra, estos se liberan al hacer pasar agua. Cabe distinguir además los iones fijos, como los que están muy unidos a los silicatos, de tal manera que no se pueden recuperar por medio de procesos de intercambio como es el caso del potasio en las micas.

Por lo general en suelos productivos el orden de iones intercambiables según la abundancia es el siguiente:



La importancia de estos cationes no es solo como parte del complejo de cambio sino también como elementos nutritivos, mantenimiento de la actividad biológica, estructuración del suelo y neutralización de la acidez del suelo.

#### Sodio

Aunque la falta de sodio no se considera un problema en los suelos si puede serlos su exceso:

-*Suelos sódicos*: Estos suelos están sometidos a la influencia de una capa de agua salada poco profunda, rica en sales de sodio; la sal sube por ascenso capilar. En estos suelos la presencia del ion Na, en cualquiera de sus formas salina, (NaCl o Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y de cambio satura el complejo de cambio y su concentración es mayor que de iones Ca y Mg. Los suelos sódicos poseen características físicas inadecuadas, por su facilidad de formar suspensiones coloidales.

-*Suelos alcalinos*: Son suelos con salinidad débil o nula, pero ricos en sodio de cambio y dependen del agua atmosférico. Las disoluciones del suelo no contienen sales neutras sino sales alcalinas (carbonatos, bicarbonatos de sodio), sales que elevan fuertemente el pH (superior a 8.5 y a veces 9 o 10)

#### Potasio

El potasio puede encontrarse en el suelo en formas fácilmente solubles o insolubles, ligado a los minerales primarios o parcialmente transformados. En la disolución del suelo, la concentración de K<sup>+</sup> es generalmente de unas pocas partes por millón. Los valores más frecuentes son de 0.04mg/g a 0.2mg/g, aunque en ocasiones pueden encontrarse más de 2mg/g.

El potasio puede perderse por lavado y por erosión. También puede ser fijado por minerales arcillosos, quedando disponible lentamente.

La pérdida por lavado depende del clima y de la naturaleza del suelo: los suelos con gran capacidad de cambio tienen menores pérdidas que los arenosos. En

climas lluviosos y en suelos con poca capacidad de cambio, las pérdidas de potasio pueden ser grandes. Sin embargo, en general, la concentración de potasio es constante para una profundidad de 90cm.

### Magnesio

Es indispensable para las plantas como componente de la clorofila. Los umbrales de carencia varían entre un 0.02-0.03% en suelos ligeros y un 0.04% en suelos pesados y en cultivos extensivos. No existen umbrales de toxicidad, sin embargo un exceso de  $K^+$  puede provocar la carencia inducida de magnesio.

### Calcio

Posee un efecto favorable como estabilizante de la fracción húmica característico de los suelos con exceso de carbonatos, por tanto es un indicador de la capacidad nutricional. El calcio puede dar lugar a la formación de fosfatos solubles (fosfatos monocálcicos) pero un exceso de calcio intercambiable origina la formación de fosfatos cálcicos insolubles y clorosis férrica en los vegetales. Sin embargo, posee un efecto positivo como floculante de arcillas y contribuye ampliamente a la organización de la estructura del suelo y a la estabilidad del mismo.

En definitiva, según la forma en la que se encuentre el metal retenido en el suelo, así será la disponibilidad relativa por las plantas y por tanto la incorporación en los organismos. El contenido de metal fácilmente liberable y por tanto disponible para las plantas y otros organismos, recibe el nombre de metal biodisponible (bio-available en la bibliografía anglosajona). La determinación de la forma química en que se encuentra presente un metal recibe el nombre de especiación.

Forma de retención en el suelo	Disponibilidad relativa
Iones en solución del suelo	Fácilmente disponible
Ión en complejo de cambio	Relativamente disponibles pues estos metales, por su pequeño tamaño y altas cargas, quedan fuertemente adsorbidos
Metales quelados por compuestos orgánicos	Menos disponibles
Metal precipitado o coprecipitado	Disponible sólo si ocurre alguna alteración química
Incorporado a la matriz biológica	Disponible después de la descomposición
Metal en la estructura mineral	Disponible después de la meteorización

Al ir transcurriendo el tiempo disminuye la disponibilidad de los metales, ya que se van fijando en las posiciones de adsorción más fuertes y también los geles van envejeciendo y se van volviendo más cristalinos.

En general, se considera que la movilidad de los metales pesados es muy baja, quedando acumulados en los primeros centímetros del suelo, siendo lixiviados a los horizontes subsuperficiales en muy pequeñas cantidades. Es por ello que la presencia de altas concentraciones en el horizonte superficial, seguida de un drástico decrecimiento a los pocos centímetros de profundidad, es un buen criterio de diagnóstico de contaminación antrópica.

Esto pone de manifiesto el interés que el análisis por horizontes, llevado a cabo en el segundo estudio tiene a la hora de establecer que la concentración fondo no es debida a contaminación exterior. Un ejemplo de estudio de contaminación de suelos teniendo en cuenta el horizonte de pertenencia de las muestras colectadas sea el llevado a cabo por Abollino y col. (2002) y Alonso Martirena (1998).

### **1.3 DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE METALES PESADOS EN SUELOS.**

Desde el punto de vista analítico, conviene resaltar el hecho de que no existe acuerdo sobre el método para la determinación del contenido en metales pesados de un suelo. La elección y el desarrollo del procedimiento de medida vienen determinados por los objetivos fijados para cada estudio en concreto, de esta forma el procedimiento será diferente a la hora de determinar la contaminación de una determinada zona, realizar la caracterización de un suelo o bien, estudiar las diferentes formas químicas, especiación, en las que se encuentra el metal. El procedimiento también varía cuando tratamos de determinar el contenido total en suelos, o bien determinamos únicamente el contenido biodisponible o extraíble.

En todos los casos, el procedimiento de análisis consta de una serie de etapas que deberán desarrollarse sucesivamente hasta alcanzar el objetivo propuesto (del Castilho, 1994). Estas etapas que van desde el muestreo hasta la presentación de los resultados, pasando por el pretratamiento de la muestra son igualmente importantes (Quevauviller y Rauret, 1994) y resultan determinantes a la hora de garantizar la representatividad y fiabilidad de los resultados en los estudios de contaminación y de evaluación de la calidad del suelo (Theocharopoulos y col., 2001). La importancia de estas etapas justifica su estudio con mayor profundidad.

#### **1.3.1 MUESTREO**

La estrategia de muestreo desarrollada en cualquier estudio o investigación medioambiental es muy importante de cara a la interpretación de los resultados obtenidos. Asegurar la reproducibilidad de los resultados es clave a la hora de comparar resultados de suelos de diferentes países. Si tenemos en cuenta que en numerosas ocasiones estos resultados corresponden a muestras obtenidas, tratadas y analizadas por diferentes personas y en algunos casos utilizando diferente metodología, resulta obvio la necesidad de llevar a cabo una armonización de los métodos empleados en la etapa de muestreo dentro del procedimiento general de análisis.

En este sentido la unión Europea lleva a cabo un estudio de cara a conseguir la armonización de la técnicas de muestreo y tratamiento de las muestras de suelos en toda la Unión a través de un proyecto denominado " Comparative Evaluation of European Methods for Sampling and Sample Preparation of Soil" (CEEM project). El objetivo inicial del proyecto es comparar las diferentes estrategias de muestreo desarrolladas en los diferentes países de la Unión, detectar las similitudes y diferencias existentes entre ellas, las principales ventajas e inconvenientes, identificar estrategias incompatibles, obtener un mapa de la concentración de los metales pesados en un área que comprenda diferentes suelos y diferentes usos que

pueda ser utilizado en la valoración del riesgo, así como la obtención de una guía de muestreo aceptada a nivel europeo (Quevauviller, 1995; Quevauviller y Maier, 1995; Rubio y Vidal 1995; Theocharopoulos y col. 1998; Wagner y col., 1998, 2000, 2001a, 2001b; Sastre 2001; Muntau y col. 2001; Desaulles y col. 2001).

La guía para el muestreo de suelos (SSG), ha sido presentada a los diferentes países del proyecto aunque su uso solo ha sido implantado oficialmente por Italia y Holanda.

En España, no existen guías de muestreo de suelos adoptadas de manera oficial, aunque si que se han presentado algunas recomendaciones, en forma de guías, sobre las pautas a seguir en el muestreo de suelos tanto por parte del gobierno Catalán (Generalitat de Catalunya, 1991) como por parte del gobierno del País Vasco (IHOBE 1994) que en general incluyen las recomendaciones establecidas en las guías ISO, la USDA y la FAO.

En ambos casos se incluyen y fijan las condiciones de realización, siempre en función del objetivo propuesto. Si se trata de un muestreo al azar o dirigido (Vidal y col., 1994), horizontal o vertical (IHOBE, 1994), el número de muestras, cantidad de muestra, etc. El objetivo del diseño del muestreo es asegurar la obtención de información relevante de acuerdo con los objetivos de cada fase de investigación y con una fiabilidad conocida.

Los elementos que se deben contemplar en el diseño de toda estrategia de muestreo son

- Medios a muestrear
- Número de etapas de muestreo
- Localización de los puntos de muestreo (modelo de distribución)
- Número de puntos de muestreo
- Profundidad de muestreo
- Número de muestras por punto de muestreo
- Tamaño de la muestra
- Técnicas de muestreo

En nuestro proyecto, en el que se consideran dos estudios con objetivos marcadamente diferente, los procedimientos de muestreo seleccionados y diseñados en cada caso han sido distintos.

Respecto al primero de los estudios, en el que se pretende la caracterización de la contaminación de un área circundante a un potencial foco de contaminación puntual, se ha optado por un muestreo en horizontal mientras que en el segundo estudio cuyo objetivo es establecer los niveles fondo y niveles de referencia correspondientes a una zona más amplia, se ha seleccionado un muestreo combinado horizontal y vertical además de tener en cuenta las diferentes unidades fisiográficas presentes en la zona.

### **1.3.2 PRETRATAMIENTO DE LA MUESTRA**

En este apartado se incluyen todas aquellas operaciones: conservación, transporte y almacenaje, necesarias para mantener la muestra de suelo inalterada o en su defecto que permitan una mayor estabilidad de la misma.

Dentro de este apartado se han considerado la operación de secado al aire (Ure,1994) que facilita el manejo de la muestra y aumenta su estabilidad en el tiempo y el tamizado < 2mm, operaciones que se utilizan en la mayoría de las determinaciones de metales pesados en suelos.

Además de las anteriormente mencionadas, la operación que sin duda más tiempo consume y que más problemas de reproducibilidad introduce en el análisis, es la disolución de la muestra. Normalmente, las técnicas de análisis adecuadas a la determinación de los contenidos de los metales pesados en suelos, requieren de muestras en disolución, por lo que resulta necesario llevar a cabo un pretratamiento de las muestras, que de forma general consiste en el tratamiento, más o menos enérgico de la muestra, con un reactivo hasta su disolución parcial o total, dependiendo de cual sea el objetivo de la determinación.

En este sentido, el procedimiento a seguir varía dependiendo de si se trata de la determinación de contenidos totales o bien se pretende determinar niveles disponibles o móviles. En el primer caso el procedimiento consistiría en una digestión, mientras que en el segundo caso se trataría de la extracción de la muestra con un reactivo líquido adecuado. Ambos procedimientos difieren tanto en el reactivo seleccionado, como en el tratamiento al que se somete la muestra y conducen a resultados cuya valoración es claramente distinta.

#### **1.3.2.1 Determinación del contenido total**

El contenido total de metales pesados en suelos es el parámetro utilizado en el establecimiento de los niveles fondo (background) y niveles de referencia. No resulta representativo en el establecimiento de la contaminación por metales pesados, pero resulta indicativo acerca de si la muestra presenta concentraciones elevadas. También resulta de utilidad en el análisis de suelos con alta CIC, tal y como establece Gupta (1984), ya que al analizar la solución del suelo puede ocurrir que los niveles de metales pesados encontrados no sean excesivos, dado que se encuentran adsorbidos, por lo que deberá determinarse el contenido total.

La determinación del contenido total de metales pesados en muestras suelos requiere realizar un tratamiento enérgico de la muestra, normalmente en caliente. Este tratamiento se realiza normalmente por fusión o por digestión ácida empleando una mezcla de ácidos minerales en caliente.

Son numerosos los procedimientos aplicados a la muestra para esta determinación. Generalmente difieren en cuanto al tipo de ácido o mezclas de ácidos utilizados en la digestión. En la tabla 1.3 se recoge algunos de los reactivos ácidos utilizados hasta 1990 y el elemento que se determina en cada caso, lo que demuestra el interés que esta determinación tenía ya en décadas pasadas.

*Tabla 1.3: Reactivos utilizados para la determinación de metales pesados en suelos.  
(Campos-Fernandez 1997)*

Reactivos	Autores	Elemento
HCl-HNO <sub>3</sub>	Mc Grath y Cunliffe (1985); Merry y col.(1983); Baghdady y Sippola (1983 y 1984 a yb)	Fe, Cu, Mn, Zn, Ni, Cr, Hg, Co, As, general
HCl-HNO <sub>3</sub>	Mahan y col. (1987); Fernando y col. (1986); Lamothe y col. (1986)	Cr; general; Elementos volátiles
HNO <sub>3</sub>	Chang y col. (1984); May y Stoeppler (1984); Hawke y Lloyd (1988)	Ni, Cr; As, Hg; Cd, Pb, Cr, Cu, Zn, Ni
HNO <sub>3</sub> , HF	Brown y col. (1984 a); Schramel y col. (1987)	Ni, Cr, Co, Hg
HNO <sub>3</sub> - HClO <sub>4</sub>	May y Stoeppler (1984); Cala Rivero y col. (1985) Sanzolone y col. (1979)	Hg, As
HNO <sub>3</sub> - H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Van der Veen y col. (1985)	As
HClO <sub>4</sub> - HF	Tessier y col. (1979); Bruemmer (1986); Carrasco y Prendez (1984) Pinta (1971); Bendicho y Loos-Vollebregt (1990)	General Ni, Cr, Co General
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - HNO <sub>3</sub> - HCl	Davies (1984)	General
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - HF	Brueckner y col. (1987)	General
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> – HF	Bernas (1968)	General
HCL	Barros (1989)	As, Sb, Bi, Cd, Co, Ag

Los sistemas de calentamiento utilizados, también han sido muy variados. Así podemos encontrar que se ha utilizado el baño de arena (Mc Grath, 1995), placas eléctricas y reactores a presión (Kowalewska y col., 1998 Wei y col., 1997) o por medio de bloques de aluminio (Ansorena y col., 1995, Tam y Yao, 1999).

La introducción del tratamiento con microondas, tanto en sistemas abiertos como cerrados, ha supuesto una considerable reducción en el tiempo total de análisis, así como una reducción en el riesgo de contaminación, tal y como se pone de manifiesto en los estudios llevados a cabo por Jin y col. (1999). Además este tratamiento en abierto facilita la evaporación a sequedad, reduciendo de esta forma los problemas analíticos asociados a la presencia de concentraciones elevadas de ácido (Smith, 1996; Nakhasima, 1998).

Cuando se pretende realizar una digestión total, es necesario el empleo de HF, pero es un tratamiento largo y peligroso.

Desde la existencia del método ISO 11446 (ISO 11446, 1995), la extracción con agua regia es uno de los métodos mas utilizados, bien empleando reflujó

(Ansorena y col, 1995), o con el empleo de calentamiento por microondas (Florian y col, 1998; Betinelli y col, 2000).

La US EPA (Environmental Protection Agency) ha recomendado el empleo del ácido nítrico asistido por microondas (EPA method 3051, 1994) para la determinación en sedimentos y suelos de los siguientes metales: Al, Sb, As, B, Ba, Be, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mg, Mn, Hg, Mo, Ni, K, Se, Ag, Na, Sr, Ta, V y Zn. El método consiste en el tratamiento de 0,5 g de suelo con 10 ml de ácido nítrico concentrado y calentamiento durante 10 minutos mediante microondas.

Recientemente, Sastre y col. (2002), han llevado a cabo la validación y comparación de tres métodos de digestión para la determinación de Cd, Zn, Cu y Pb en distintas muestras medioambientales: digestión con HF y microondas (MW-HF) frente al tratamiento convencional con agua regia y frente a la digestión con ácido nítrico sin la utilización de microondas, encontrando resultados similares entre los primeros métodos cuando la determinación se lleva a cabo en muestras de bajo contenido en materia orgánica, mientras que en muestras con alto contenido en materia orgánica los resultados de la digestión con HF concuerdan con los obtenidos mediante el ataque con ácido nítrico cuando se analiza Cd, Zn, y Pb, pero son superiores en el caso del Cu.

Sandroni y col. (2003), han desarrollado una técnica de digestión con una mezcla de ácido nítrico y fluorhídrico mediante microondas para la determinación de Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Cr, Cd, Cu, Pb y V en suelos y sedimentos y los resultados obtenidos al aplicarla a diferentes materiales de referencia muestran que el método propuesto conduce a buenos resultados.

En nuestro trabajo se ha seleccionado el método propuesto por US EPA (método 3051) para la determinación del contenido en metales pesados, dado su validez para gran número de metales pesados y la rapidez y sencillez de aplicación. La comparación de los resultados obtenidos con los de otros autores, deberá tener en cuenta el método de digestión empleado en cada caso.

### **1.3.2.2 Determinación del contenido biodisponible**

La cantidad total de metal pesado en un suelo, resulta una medida poco representativa de su toxicidad y disponibilidad. Existen diferentes formas químicas en las que estos metales se pueden encontrar. En suelos no contaminados están principalmente unidos a silicatos y a minerales primarios formando especies relativamente inmóviles, mientras que en suelos con contaminación antropogénica los metales se unen a otras fases del suelo presentando mayor movilidad.

La determinación de las diferentes formas químicas en las que un elemento se encuentra dentro del suelo (Ure y Davidson, 1995), proporciona mayor información sobre la movilidad y por tanto su disponibilidad para la planta, pero esta determinación es difícil e incluso imposible en algunos casos.

Se han desarrollado algunas aproximaciones para caracterizar la disponibilidad de los distintos metales, que o bien se basan en provocar la desorción de estos elementos de la fase sólida del suelo o bien en la adsorción de contaminantes desde una disolución que los contiene hacia el suelo. De entre estos dos tipos, los más utilizados son sin duda los que estudian la desorción de los

metales desde el suelo hasta un reactivo líquido determinado. En esencia, se trata de procesos de extracción que difieren unos de otros según sean las propiedades químicas de la disolución extractante, la modalidad operativa empleada, el tipo de suelo y la naturaleza del elemento a determinar.

Los métodos desarrollados en este sentido pueden a su vez agruparse en dos grandes grupos: los procedimientos de extracción simple y los procedimientos de extracción secuencial también llamados esquemas de extracción (sequential extraction schemes), estos últimos también se denominan esquemas de especiación.

Los procedimientos de extracción simple consisten en la extracción de una muestra de suelo con un único agente extractante. En los procedimientos de extracción secuencial se aplica sobre la misma muestra de suelo y de manera sucesiva distintos agentes extractantes con propiedades diferentes.

El número de métodos propuestos correspondientes a cada grupo, simple y secuencial, es muy elevado y resultan diferentes entre sí, tanto en el tipo y características del extractante propuesto, como en las condiciones de realización. La naturaleza del extractante y los diferentes procedimientos empleados han sido objeto de revisión por diferentes autores entre los que destacan Pickering (1986); Lebourg y col. (1998); Rauret (1998) y Sahuquillo y col. (2003).

Dada la importancia que la elección del procedimiento de extracción tiene en los resultados obtenidos, describiremos con más detalle los procedimientos utilizados con más frecuencia.

#### **1.3.2.2.1 Procedimientos de Extracción Simple**

En la bibliografía pueden encontrarse un gran número de estudios de contaminación de suelos por metales pesados en los que se utilizan los procedimientos de extracción simple. Entre ellos cabe citar los realizados por Lindsay y Norwell (1978); Lake y col. (1984); Gupta y Aten (1993); Ure y col. (1993); Ure (1996), Singh y col. (1996) y Novozamski y col. (1993).

Los esquemas de extracción simple desarrollados se agrupan en cuatro grandes grupos atendiendo a la naturaleza del extractante empleado: extracción ácida, agentes complejantes, disoluciones tampón y disoluciones salinas no tamponadas.

La tabla 1.4 recoge algunos de los procedimientos de extracción simple más utilizados. Puede observarse, que existe un amplio espectro de reactivos extractantes, de forma que encontramos desde ácidos muy fuertes como agua regia, ácido nítrico o ácido clorhídrico hasta disoluciones neutras de sales de pH no tamponado como es el caso del cloruro cálcico o nitrato sódico.

Los reactivos pertenecientes a los grupos extractantes ácidos, o a agentes complejantes son probablemente los más utilizados para la extracción ya que dan lugar a compuestos bastante estables y solubles en agua con un número elevado de cationes.

Además de los reactivos mencionado en la tabla 1.4 se ha utilizado el agua caliente como extractante para la determinación de boro y también disoluciones de

hidróxido sódico para valorar la influencia de la materia orgánica en la liberación de los metales pesados.

*Tabla 1.4: Procedimientos de extracción simple mas utilizados. Adaptado de Rauret, 1998*

Grupo	Reactivo Extractante	Autor
Extracción ácida	HNO <sub>3</sub> 0,43 - 2 M Agua regia HCl 0,1 - 1 M CH <sub>3</sub> COOH 0,1M HCl 0,05 M + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,0125M	Novozamski y col., 1993 Colinet y col., 1983 Novozamski y col., 1993 Ure y col., 1993 Mulchi, y col. 1992
Agente Complejante	EDTA 0,01 - 0,05 M a diferentes pH DTPA 0,005M + TEA 0,1M CaCl <sub>2</sub> 0,01M	Novozamski y col., 1993 Lindsay y Norwell, 1978 Novozamski y col., 1993
Disoluciones Tampón	NH <sub>4</sub> AcO/ HAcO 1 M tamponado a pH =7 NH <sub>4</sub> AcO/ HAcO 1 M tamponado a pH =4,8	Ure y col., 1993 Novozamski y col., 1993
Disoluciones Salinas no tamponadas	CaCl <sub>2</sub> 0,1M CaCl <sub>2</sub> 0,05M CaCl <sub>2</sub> 0,01M NaNO <sub>3</sub> 0,1M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 1M AlCl <sub>3</sub> 0,3M BaCl <sub>2</sub> 0,1 M	Novozamski y col., 1993 Novozamski y col., 1993 Novozamski y col., 1993 Gupta, 1993 Novozamski y col., 1993 Hughes y Noble (1991), Juste y Solda (1988),

Teniendo en cuenta que solo se han recogido los métodos más utilizados y por tanto, que el número de los existentes es bastante mayor, cabría preguntarse cuál es la razón de esta diversidad de métodos. La razón debe buscarse en la complejidad de los mecanismos y de las reacciones en los que los metales pesados intervienen como son los equilibrios de disolución, adsorción y complejación por lo que encontrar un extractante que defina y represente perfectamente la forma química y la movilidad de un metal en el suelo es prácticamente imposible. Si además buscamos un reactivo que represente la capacidad de adsorción por parte de las raíces de las plantas para varios elementos simultáneamente, aún resulta más complicado de conseguir.

En este sentido Singh y Narwal (1984), realizaron un estudio comparativo entre la acción de distintos extractantes para la determinación del contenido de Cd, Pb, Zn, Co, Ni en un suelo ácido (pH =5,6 ) y el nivel del elemento en planta de colza. El orden de extractabilidad obtenido es: HNO<sub>3</sub> > agua regia > HCl > NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> > NH<sub>4</sub>AcO a pH 4,8 > NH<sub>4</sub>AcO a pH 7 > DTPA = CaCl<sub>2</sub> = TEA. El estudio de las correlaciones con los niveles en planta pusieron de manifiesto que en el caso de Zn, Co, y Ni no existía una buena correlación con ninguno de los reactivos probados, aún así propusieron el uso del DTPA ya que mostraba una buena correlación para plomo y cadmio.

El objetivo perseguido y claramente inalcanzable en todo caso, es el de obtener un extractante universal que permitiera determinar el contenido biodisponible de un gran número de metales, que los resultados proporcionados estuvieran perfectamente correlacionados con los niveles detectados en planta, y por lo tanto que los resultados obtenidos de diferentes estudios pudieran compararse.

De esta forma y a través de trabajos empíricos se han ido seleccionando los extractantes mas adecuados para la determinación de cada uno de los metales pesados. En este sentido y gracias al desarrollo de las técnicas analíticas empleadas y a las evidencias respecto a que el contenido de metal en el suelo que más se correlaciona con el disponible para las plantas, es el metal denominado intercambiable, hace que los procedimientos en general mas aceptados, sean aquellos que utilizan reactivos extractantes menos agresivos.

Estos reactivos denominados extractantes suaves "soft extractants", están constituidos por disoluciones de sales no tamponadas, algunas disoluciones diluidas de ácidos y determinados agentes complejantes. La razón de su utilización estriba en que las sales neutras disuelven principalmente el metal intercambiable, aunque debe tenerse en cuenta las características del anión. Los ácidos diluidos y los agentes complejantes extraen, a veces parcialmente, el metal intercambiable, unido a carbonatos, unido a óxidos de hierro y manganeso y a la materia orgánica.

Actualmente se acepta el hecho de que los extractantes no son selectivos y que cualquier variación en el procedimiento analítico tiene efectos significativos sobre los resultados obtenidos. En base a estas consideraciones algunos países han estudiado la posibilidad de adoptar determinados procedimientos como oficiales. En la tabla 1.5 se muestran alguno de estos métodos.

*Tabla 1.5: Métodos de extracción utilizados en algunos países. Traducido de Rauret, 1998*

País	Extractante	Aplicabilidad	Referencia
Alemania	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 1M	Determinación de elementos traza móviles	DIN
Francia	Na <sub>2</sub> EDTA 0.01M+ NH <sub>4</sub> AcO 1M a pH 7 DTPA 0.005M + TEA 0.1M +CaCl <sub>2</sub> 0,01M a pH 7.3	Determinación del contenido disponible de Cu, Zn y Mn en suelos, para estudios de fertilización	AFNOR
Italia	Na <sub>2</sub> EDTA 0.02M + NH <sub>4</sub> AcO 0.5M a pH 4.6 DTPA 0.005M + TEA 0.1M +CaCl <sub>2</sub> 0,01M a pH 7.3	Determinación del contenido disponible de Cu, Zn y Mn en suelos ácidos	UNICHIM
Holanda	CaCl <sub>2</sub> = 0.1M	Evaluación de la disponibilidad y movilidad de metales pesados en suelos contaminados	Houba y col. 1990
Suiza	NaNO <sub>3</sub> 0,1M	Metal pesado soluble(Cu, Zn, Cd, Pb, y Ni) y determinación de ecotoxicidad y riesgo	VSB0
Gran Bretaña	EDTA 0.05M a pH 4	Determinación del contenido disponible de Cu	MAFF

La disparidad de métodos existentes en los distintos países europeos (tabla 1.5), pone de manifiesto la necesidad de unificar criterios. Desde 1987, el EC Standards Measurement and Testing Programme, antiguamente BCR (Bureau Community of Reference) ha subvencionado diversos proyectos destinados a conseguir el aseguramiento de la calidad y la armonización de los métodos de medida y ensayo de contaminantes en suelos en los distintos países, en cuanto al muestreo, el pretratamiento de la muestra y el análisis de suelos (Quevauviller 1995, 1998; Quevauviller y Maier 1995; Rubio y Vidal, 1995; Theocharopoulos y col., 2001; Wagner y col, 1998, 2001; Rauret 1998; Sahuquillo y col. 2003), adoptando como reactivos para la determinación del contenido disponible de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, y Zn, el ácido acético 0,43M y EDTA 0,05M en suelos minerales.

Estos estudios se han realizado no sólo para unificar criterios entre los diferentes métodos, sino como punto de partida para la elaboración de materiales de referencia certificados de los distintos metales pesados que permitan llevar a cabo la validación de los diferentes procedimientos analíticos (Quevauviller y col., 1994).

Recientemente, Sahuquillo y col. (2003), han llevado a cabo un estudio comparativo de extractantes de los tres grupos principales: los denominados suaves ( $\text{CaCl}_2$  y  $\text{NaNO}_3$ ), ácidos (ácido acético) y complejantes (EDTA) en muestras de suelos con distinto origen y características.

De la comparación de los dos extractantes suaves concluyen que, aunque para la mayor parte de los metales pesados los resultados son similares, en el caso del cinc y el cadmio, es recomendable la utilización de  $\text{CaCl}_2$  frente a  $\text{NaNO}_3$  ya que el  $\text{CaCl}_2$  solubiliza niveles mas altos de estos metales, por lo que a la hora de valorar un posible riesgo, resulta un criterio mucho más restrictivo. La causa de la mayor solubilidad, se explica por el hecho de que estos metales son adsorbidos normalmente en posiciones de catión intercambiables, de las cuales son fácilmente desplazados por iones divalentes como el Ca (II). Además la presencia de cloruro facilita el desplazamiento al formar complejos con esos metales.

Por otro lado consideran, que el EDTA y el ácido acético proporcionan información adicional sobre el efecto de complejación o de acidificación ocurrido en la extracción del metal pesado. Dichos autores opinan, que los valores mas altos obtenidos en la extracción de Cu y Pb cuando se utiliza EDTA, se debe a que esos dos elementos son mas fácilmente movibles de sus posiciones, cuando se utiliza un complejante que cuando se utiliza un ácido, debido a la estabilidad de los complejos que forman con el EDTA. Por tanto la determinación de la disponibilidad de Pb utilizando EDTA da lugar a una sobreestimación.

Por otra parte, afirman que la utilización de ácido acético 0,43M da idea de la fracción disponible de metal en el suelo cuando se realizan estudios sobre movilidad y biodisponibilidad de metales en suelos presumiblemente contaminados. Además la concentración utilizada 0,43M es la mas apropiada para la todo el rango de pH de los suelos.

En este sentido la adopción en nuestro estudio de HAcO 0,5M como reactivo extractante para la determinación del contenido biodisponible de Pb, Cd, Cu, Zn, Ni y Co en suelos, resulta adecuado ya que permitirá comparar resultados de otros estudios de características similares.

Por último comentar, que Tipping y col. (2003), en un estudio llevado a cabo para determinar la distribución de Cu, Zn, Cd, y Pb en suelos de Inglaterra y Gales han encontrado que los contenidos de metal medidos en extractos obtenidos con  $\text{HNO}_3$  0,43M son similares a los valores obtenidos en extractos con EDTA 0,1M.

En la actualidad, algunos extractantes de los comentados hasta ahora, no se utilizan únicamente como reactivos en la extracción simple, sino que se están utilizando también en procesos de descontaminación de suelos. Este es caso del estudio realizado por Xueyi e Inoue (2003), en el que se analiza la aplicabilidad de dos extractantes: EDTA y ASDA, con el fin de eliminar metales presentes en suelos contaminados encontrando que el ASDA es el mejor sustituto del EDTA, utilizado con mas frecuencia porque posee similar capacidad de complejación y superior biodegradabilidad.

#### **1.3.2.2 Procedimientos de Extracción Secuencial**

En numerosas ocasiones, el empleo de procedimientos de extracción simple a través del empleo de un extractante único, no resulta suficiente cuando se pretende conocer el contenido de metal presente en cada una de las fases del suelo, conocimiento que permite prever la movilidad de los metales pesados por cambios en las condiciones de suelo a lo largo del tiempo.

Según Tessier y col. (1979), el uso de la extracción secuencial, aunque consume mas tiempo, proporciona mayor información sobre el origen, forma en que se encuentran, disponibilidad biológica y físico química, movilización y transporte de los metales traza, que la extracción simple.

La extracción secuencial consiste en tratar sucesivamente el suelo con reactivos de agresividad creciente, que permitan liberar de manera gradual los metales pesados en función de su capacidad de movilización. De esta forma se van liberando fracciones del metal cuya peligrosidad va decreciendo según se avanza a lo largo del esquema. Los metales pesados mas fácilmente movilizables y por tanto más peligrosos son liberados en primer lugar, mientras que la última fracción representa el contenido en metales fuertemente ligados al suelo, por consiguiente de escasa peligrosidad.

Son numerosos los esquemas de extracción secuencial desarrollados en las últimas décadas, En general, las principales diferencias entre ellos estriban en el número de fracciones consideradas en el suelo, en la elección del extractante utilizado para la determinación de metal en cada fracción y por último en las condiciones en las que se lleva a cabo el procedimiento.

A continuación comentaremos algunos de los métodos de extracción secuencial desarrollados en las últimas décadas. De todos ellos sin duda, el mas utilizado es el propuesto por Tessier y col. (1979) y por esta razón será analizado con mas detalle.

Gibbs (1973), establece cinco fracciones diferentes. En base a ellas separa a los elementos:

1. En disolución (usando ácido pirrolidín-ditiocarbámico en metil-isobutil-cetona).

2. Adsorbidos (con  $MgCl_2$  en vez de  $NH_4AcO$ . que ataca los recubrimientos metálicos de los minerales. de la fracción de oxihidróxidos).
3. En material orgánico sólido (con hipoclorito sódico pH 8,5).
4. Precipitados y coprecipitados con sólidos como recubrimientos metálicos (con ditionito sódico y citrato).
5. En material detrítico cristalino (por fusión con metaborato sódico).

McLaren y Crawford (1973), realizan la especiación de cobre en suelos, utilizando dos secuencias de extracciones.

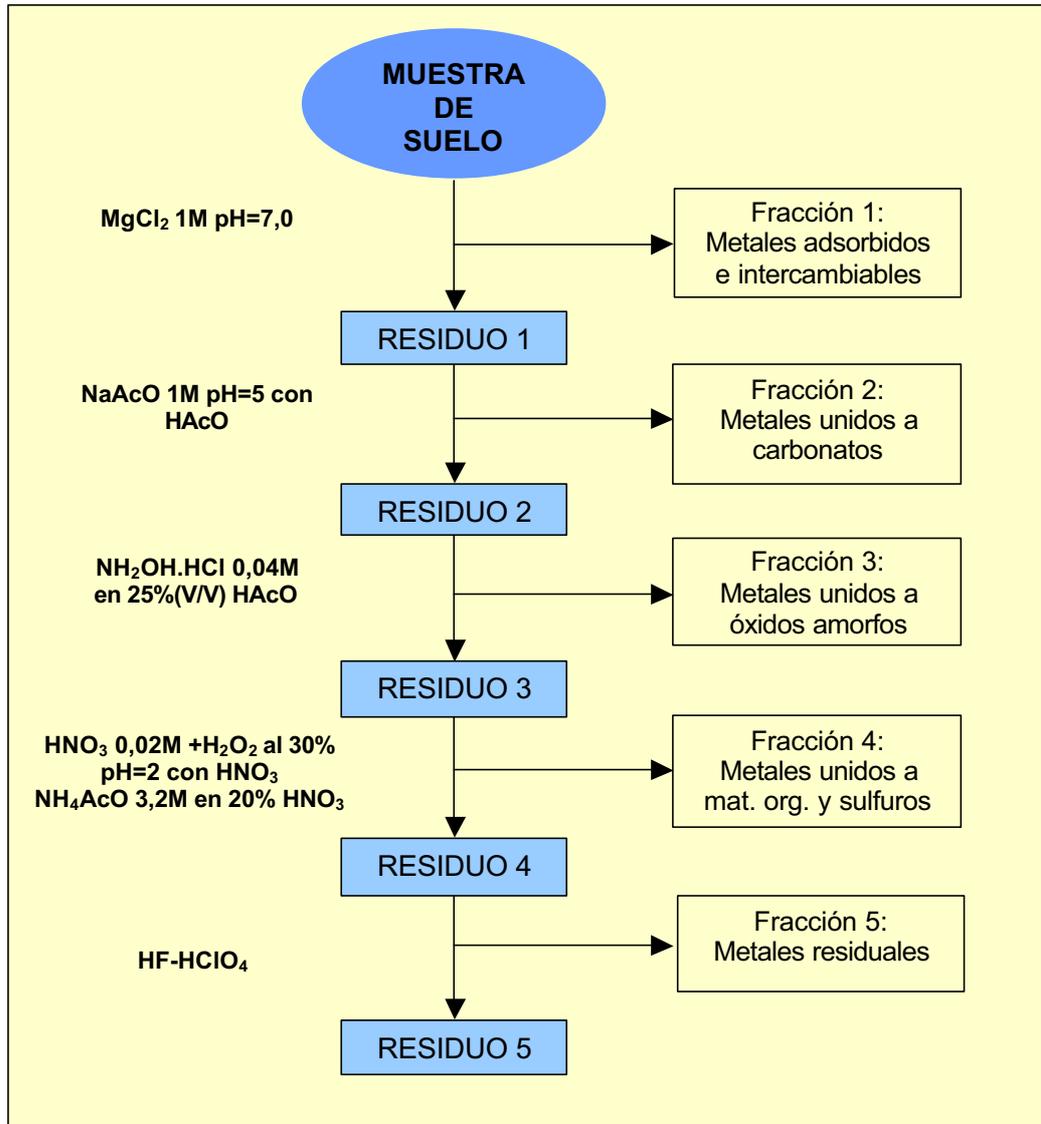
En la primera secuencia solo determinan dos fracciones: Cu en la disolución del suelo y fácilmente intercambiable, con  $CaCl_2$  0,05M por un lado y Cu débilmente unido a lugares inorgánicos específicos, con HAcO 2,5% por otro.

En la segunda secuencia se determinan tres fracciones: Cu unido a materia orgánica con pirofosfato potásico 1M; Cu ocluido en óxidos, con ácido oxálico 0.1M-oxalato amónico 0.175M a pH 3,25 y luz UV y por último cobre residual mediante el tratamiento con HF.

Stover y col. (1976), en un estudio de evaluación de metales pesados en lodos, modifican este método. Utilizan KF, en lugar de HAcO, porque éste disuelve los carbonatos y algunos sulfuros metálicos, y EDTA a pH 6,5 en vez de oxalato, porque éste no es capaz de disolver los carbonatos de Pb.

Tessier y col. (1979), proponen un método de extracción secuencial de metales traza (Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe y Mn) en sedimentos, que sin duda constituye uno de los mas utilizados, desarrollados y estudiados desde entonces, por lo que lo realizaremos una descripción más extensa del mismo. Tessier y col. establecen cinco fracciones diferentes cuyo procedimiento de obtención puede visualizarse fácilmente en el diagrama correspondiente a la figura 1.8.

Fig. 1.8: Esquema del procedimiento de extracción secuencial según Tessier.



#### Fracción I: Metales adsorbidos e intercambiables

Esta fracción está constituida por los metales fijados al suelo mediante reacciones de adsorción a arcillas, óxidos hidratados de hierro y manganeso y a diferentes ácidos húmicos. La determinación del contenido en esta fracción se lleva a cabo utilizando MgCl<sub>2</sub> 1M a pH 7. En el proceso se analizan los niveles de Si, Al, S y C orgánico, encontrando para todos ellos unos contenidos bajos lo que pone de manifiesto que este reactivo apenas afecta a los silicatos, sulfuros y materia orgánica presentes.

#### Fracción II: Metales unidos a carbonatos

Constituida por la fracción del contenido total de metal asociada a sedimentos de tipo carbonato. Los reactivos más recomendados son acetato sódico y/o ácido acético a distintos valores de pH. Seleccionaron como óptimo el de pH 5, ya que de

esta forma no se ve afectada la fracción orgánica ni el Fe libre. Por una parte, comprueban haber disuelto la totalidad de los carbonatos ya que, tras un examen con rayos X, aprecian la ausencia de los picos debido a dicho radical. Por otra, los bajos niveles encontrados de Si, Al y S indican que el ataque de este reactivo sobre silicatos y sulfuros es mínimo; además, un pH más bajo atacaría, al menos parcialmente, los óxidos de Fe y Mn. Por último, a lo largo del periodo de extracción, van determinando la cantidad de Ca que pasa a la solución, observando que ésta no aumenta a partir de las 5 horas, hecho que les permitió fijar el tiempo de extracción para esta fracción.

#### Fracción III: Metales unidos a óxidos amorfos de hierro y manganeso

Estos óxidos, presentes en el material edáfico en forma de nódulos, concreciones o simplemente como cemento de unión entre partículas, constituyen unos magníficos depósitos de metales pesados, que pueden extraerse por la acción combinada de un agente capaz de reducir los metales a formas manganosa y ferrosa, más otro agente capaz de mantener en solución los metales liberados. Las combinaciones más utilizadas son las constituidas por clorhidrato de hidroxilamina más ácido acético y la de ditionito sódico con citrato y ácido cítrico en caliente. Con esta última se obtienen resultados por defecto, debido a la precipitación de parte de los metales en forma de sulfuros a consecuencia de la descomposición del ditionito. Este hecho, junto a otros detalles operativos, hizo que el clorhidrato de hidroxilamina en presencia de ácido acético al 25% fuese el reactivo elegido, quedando el tiempo de extracción fijado en 6 h, ya que la concentración de Fe en el extracto se mantuvo constante a partir de este tiempo.

#### Fracción IV: Metales unidos a materia orgánica y sulfuros

Es conocido el hecho de que la materia orgánica puede unirse a los metales pesados a través de muy diversos procesos (bioacumulación, complejación, etc.). Son varios los procedimientos aplicables para liberar esos metales de la fracción orgánica, aunque los más eficientes y rápidos, como el ácido nítrico solo o combinado con los ácidos clorhídrico y/o perclórico, pueden atacar parcialmente la estructura de los silicatos proporcionando resultados altos respecto a la cantidad real de metales pesados ligados al carbono orgánico. De ahí que fuera necesario recurrir a métodos también efectivos pero menos enérgicos que éstos. A tal efecto el método de Gupta y Chen (1975) fue el seleccionado, consistente en calentar el residuo procedente del ataque de los carbonatos con  $H_2O_2$  en presencia de una pequeña cantidad de  $HNO_3$ . Tras la destrucción de todos los restos orgánicos y una vez frío el residuo, se pone en solución tratando con acetato amónico, acidificado con ácido nítrico, con objeto de impedir una posible readsorción de los metales extraídos por parte del sedimento oxidado.

#### Fracción V: Metales residuales

El residuo sólido obtenido, después de separar la fracción orgánica antes solubilizada, está constituido principalmente por minerales primarios y secundarios que pueden contener metales pesados en su estructura cristalina ya que no son fácilmente liberados. Existen dos posibilidades inmediatas de poner estos metales en solución. Una de ellas consiste en hacer una disgregación alcalina, pero tiene el inconveniente de que la subsiguiente disolución va a presentar un contenido salino muy elevado que va a causar problemas a la hora de la determinación. Es por ello

que el método seleccionado consiste en tratar aquel residuo, en sucesivas repeticiones, con una mezcla de  $\text{HClO}_4 + \text{HF}$ , evaporando finalmente hasta casi sequedad y extrayendo el residuo en  $\text{HCl}$  diluido.

Además de la selección justificada de los extractantes a utilizar en cada etapa, Tessier y col., llevan a cabo una optimización de los tiempos de extracción.

A pesar de que su publicación data de 1979, este método es sin lugar a dudas el método de extracción secuencial mas ampliamente citado y consultado por los numerosos autores que posteriormente han llevado a cabo estudios de especiación de metales pesados en suelos y sedimentos (López Sánchez y col., 1996; Ávila Pérez y col. 1999).

Tomando este método como punto de partida algunos autores han realizado modificaciones de interés. Förstner (1985), dividió en dos fracciones diferentes la fracción de metales unidos a óxidos de hierro y manganeso de manera que separó los fácilmente reducibles, óxidos de manganeso y algunos óxidos amorfos de hierro, por tratamiento con  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  0,1M +  $\text{HNO}_3$  0,01M a pH 2 y los moderadamente reducibles, óxidos de hierro amorfos y poco cristalizados con oxalato amónico 0,2M y ácido oxálico 0,2M a pH 3. Además utilizan disolución 1M de acetato amónico para los metales de cambio.

Mahan y col.(1987), introducen el empleo del microondas en los procesos de extracción que llevan a cabo para la caracterización química de Ca, Fe, Cr, Mn, Pb y Zn de sedimentos. Consideran las cinco fracciones establecidas por Tessier y los reactivos utilizados excepto para la determinación de la fracción residual para la que utilizan agua regia. La principal ventaja del empleo de microondas es el acortamiento de los tiempos de extracción de cada etapa. Esta ventaja también se pone de manifiesto en los trabajos llevados a cabo por B. Gümgüm y G. Öztürk, (2001).

Meguelliati y col. (1983), modifican el orden de obtención de las fracciones establecidas por Tessier de forma que el esquema que proponen es el siguiente:

Intercambiables:  $\text{BaCl}_2$  1M

Materia orgánica:  $\text{H}_2\text{O}_2$  8,8M +  $\text{HNO}_3$

Carbonatos:  $\text{NaAcO}$  1M pH 5

Óxidos de Fe y Mn:  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  0,1M + 25%  $\text{HAcO}$

Residual:  $\text{HF}/\text{HCl}$

Hay que incluir además de los citados, los procedimientos desarrollados por Shuman (1979 y 1982), quien propone la separación en solo cuatro fracciones: metales de cambio, metales unidos a materia orgánica, metales unidos a oxihidróxidos de hierro y metales residuales. Establece además que la utilización del  $\text{H}_2\text{O}_2$  en el tratamiento de la materia orgánica, puede originar errores en la determinación de los metales unidos a oxihidróxidos de hierro, ya que puede dar lugar a oxalatos de hierro y aluminio por un lado, y por otro a errores en la determinación de la fracción unida a materia orgánica, ya que a pH ácidos (por debajo de 5) disuelve el  $\text{MnO}_2$ . En este estudio, se pone de manifiesto que el procedimiento de Tessier y col., no es el adecuado para el tratamiento de suelos ácidos, aunque si resulta apropiado en caso de suelos básicos.

En algunos trabajos (Kiekens y Cottenie, 1983; Kuo y col., 1983) la fracción residual se determina por diferencia entre el total y la suma de las fracciones anteriores consideradas en cada caso.

Singh y col.(1988), proponen el siguiente esquema para la especiación de suelos calcáreos:

Intercambio:  $Mg(NO_3)_2$  1M

Carbonatos: NaAcO 1M pH 5 con HAcO

Materia orgánica: NaOCl 0,7 M pH 8,5

Óxidos de Mn:  $NH_2OH.HCl$  0,1 M pH 2 con  $HNO_3$

Óxidos de Fe amorfos:  $NH_2OH.HCl$  0,25M + HCl 0,25M

Óxidos de Fe cristalinos:  $(NH_4)_2C_2O_4$  0,2 M+  $H_2C_2O_4$  0,2 M pH 3 + ácido ascórbico 0,1 M

Residual: HF,  $HClO_4$ ; HCl

En definitiva y como ha podido apreciarse, existe una gran variedad de procedimientos descritos para llevar a cabo la extracción secuencial en suelos y sedimentos. Aunque todos ellos son diferentes entre sí, presentan unas pautas comunes:

- Las fases consideradas relevantes en la adsorción de metales pesados en suelos y sedimentos son: óxidos, sulfuros y materia orgánica.
- El fraccionamiento se lleva a cabo mediante un esquema de extracción secuencial.
- Las fracciones obtenidas al emplear estos esquemas son: metales intercambiables, metales unidos a carbonatos, metales unidos a óxidos de hierro y manganeso, metales unidos a componentes oxidables como materia orgánica y sulfuros y por último fracción residual.
- Los extractantes se aplican en un orden determinados y los más utilizados se agrupan en: sales no tamponadas, ácidos débiles, reactivos reductores, reactivos oxidantes y ácidos fuertes. En la tabla 1.5 se encuentran los utilizados con mas frecuencia en los esquemas de extracción.
- La mayor parte de los reactivos empleados no son totalmente selectivos ni completamente efectivos. Así, el ácido acético o el tampón acético/acetato no atacan a la totalidad de los carbonatos y además disuelven parcialmente a la materia orgánica y la disolución de hidroxilamina en medio ácido no disuelve por completo los óxidos de hierro. Además en algunos casos se producen procesos de readsorción de los metales pesados una vez han sido solubilizados.

Por estos motivos los esquemas de extracción secuencial no deben usarse para establecer determinadas asociaciones geoquímicas, pero constituye una buena aproximación para evaluar la contaminación, sobre todo, cuando se usan para establecer y predecir la posible movilización de los metales pesados en suelos en los que tienen lugar un cambio en las propiedades químicas del suelo (pH, potencial redox, etc.).

En la tabla 1.6, se reproduce un análisis llevado a cabo por G. Rauret (Rauret, 1998) de las fracciones más habituales en que generalmente se divide el contenido de metales pesados, así como los extractantes utilizados por los diferentes autores en el proceso de extracción de cada fracción.

*Tabla 1.6: Extracción secuencial. Disoluciones extractantes más utilizadas. Rauret, 1998.*

<b>Fracción</b>	<b>Disolución extractante</b>
Soluble en agua	H <sub>2</sub> O
Intercambiable	NaNO <sub>3</sub> 0,1M KNO <sub>3</sub> 0,1M MgCl <sub>2</sub> 1M CaCl <sub>2</sub> 0,05M Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0,1M NH <sub>4</sub> AcO 1M pH 7
Unidos a Carbonatos	HAcO 0,5M HAcO/NaAcO 1M pH 5
Unidos a oxihidróxidos de Fe y Mn	NH <sub>2</sub> OH.HCl 0,04M en ác. acético o ác. nítrico NH <sub>4</sub> O <sub>x</sub> Ditionato sódico, citrato sódico, hidrógeno carbonato sódico
Unidos a materia orgánica	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> NaOCl

Al igual que ocurría en los procesos de extracción simple, las diferencias entre resultados que se producen al utilizar distintos esquemas de extracción secuencial y el elevado número de esquemas desarrollados hace necesario la armonización de métodos.

En este sentido la Comunidad Europea y mas concretamente el grupo de expertos del BCR (ahora MTP europeo) ha desarrollado un protocolo de extracción secuencial (Fiedler y col.,1994; Quevauviller y col., 1994; Davidson y col., 1998, 1999) que pretende garantizar la que los resultados puedan ser comparables. El procedimiento BCR divide el metal total existente en una muestra, en cuatro fracciones, de las cuales las tres primeras se liberan mediante un esquema de extracción secuencial en orden de movilidad y peligrosidad decreciente, mientras que la cuarta fracción corresponde al metal residual y se determina por diferencia entre el metal total y la suma de las fracciones anteriores. Esta fracción representa el metal presente en la fracción detrítica.

Las tres fracciones, denominadas simplemente 1, 2 y 3, se liberan por extracción secuencial en condiciones operativas perfectamente definidas utilizando sucesivamente ácido acético, clorhidrato de hidroxilamina y peróxido de hidrógeno.

En la tabla 1.7 se esquematiza el protocolo completo del procedimiento BCR.

*Tabla 1.7: Extracción secuencial. Procedimiento BCR (1 gramo de muestra)*

Fracción	Reactivos	V(ml)	T(°C)	Tiempo de extracción
1	CH <sub>3</sub> COOH 0,11M	40	22 ± 5	16 h. en agitación
2	NH <sub>2</sub> OH.HCl 0,5M acidificada con HNO <sub>3</sub> 0,2M	40	22 ± 5	16 h. en agitación
3	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 8,8M  NH <sub>4</sub> AcO 1M (pH=2)	10	22 ± 5	1 h. Agitación ocasional
			85 ± 2	1 h.
		10	85 ± 2	1 h.
4	Agua regia	50	22 ± 5	16 h. en agitación
				Norma ISO 11466

Se observa que se ha abandonado la asimilación que Tessier y col. hacían de las cuatro primeras fracciones: intercambiables (fracción 1), unidos a carbonatos (fracción 2), ligados a óxidos reducibles (fracción 3) y ligados a materia orgánica y sulfuros (fracción 4), para pasar solamente a considerar tres:

- Fracción 1: metales en disolución, unidos a carbonatos e intercambiables.
- Fracción 2: metales ligados a oxihidróxidos de hierro y manganeso.
- Fracción 3: metales unidos a materia orgánica y sulfuros.

Este procedimiento fue modificado posteriormente debido a la fuerte influencia del pH de la muestra en la fracción 2, lo que conduce a condiciones no reproducibles en los ejercicios de intercomparación llevados a cabo (Rauret, 1998, Sahuquillo 1999). En el BCR, (SM&T) modificado, la obtención de la segunda fracción se realiza utilizando clorhidrato de hidroxilamina 0,5M a pH 1,5. Esta disminución en el pH y el aumento de la concentración de reductor permite obtener resultados más comparables y reproducibles, lo que resulta especialmente significativo en el caso de Cr, Cu y Pb (Sahuquillo y col., 2003).

Rauret y col. (1999) realizan un estudio comparativo de ambos procedimientos aplicados al mismo sedimento (CRM601), encontrando que para todos los metales la suma de los porcentajes recuperados en las fracciones 2 y 3 es mayor cuando se utiliza el BCR modificado respecto del original. Para Cd, Ni y Zn se observa la misma distribución en los dos protocolos mientras que en el caso del plomo se produce un aumento del 60% en la fracción 2 y una disminución drástica en la extracción 3 cuando se utiliza la modificación.

Aunque estos procedimientos permitan obtener resultados comparables, no hay que olvidar que las limitaciones que pueden introducir errores y no permitir por tanto una perfecta caracterización de la forma química del metal en suelos y sedimentos. Estas limitaciones son principalmente la falta de selectividad de los reactivos empleados, la existencia de procesos de readsorción y redistribución del metal disuelto durante la etapa de extracción, el pretratamiento de la muestra y la metodología utilizada.

Hay numerosos estudios en los que se comparan diferentes métodos entre sí y diferentes extractantes utilizados en la obtención de cada fracción (Gleyzes y col., 2002; Pérez Cid y col., 2001).

Campos (1997), realiza una extracción secuencial en suelos utilizando un esquema de extracción intermedio entre los métodos de extracción de Tessier y Mahan y obtenido como resultado del estudio comparativo realizado para ambos métodos. En él se determinan tres fracciones diferentes: metales solubles, de cambio y unidos a carbonatos, metales unidos a óxidos de hierro y manganeso y por último metales unidos a materia orgánica. Utiliza microondas en las tres etapas lo que acorta los tiempos de determinación a 5 y 30 en las dos primeras etapas y en la tercera combinó ultrasonidos con microondas.

Cuando se comparan los métodos BCR y Tessier se encuentra que la principal ventaja del BCR modificado frente al procedimiento Tessier, es que se acortan los tiempos de tratamiento, aunque todavía es un procedimiento largo. Para disminuir los tiempos de tratamiento se han introducido técnicas como el tratamiento con microondas y el tratamiento con ultrasonidos.

Ianni y col. (2001), han llevado a cabo la evaluación y comparación del esquema de extracción secuencial propuesto por el SM&T y una modificación de este mismo esquema introduciendo microondas en el tratamiento y sustituyendo el ácido acético de la primera fracción por acetato amónico 1 M con la intención de mejorar la reproducibilidad.

Aunque el método propuesto por el BCR pretende convertirse en estándar de hecho, al menos en los países pertenecientes en la Unión Europea, lo cierto es que todavía son numerosos los estudios sobre movilidad de metales pesados en los que se utiliza el método de Tessier o modificaciones del mismo (Navas y Lindhorfer, 2002), por lo que la elección de este método como método de extracción secuencial en nuestro trabajo no ha perdido validez.

### **1.3.3 OBTENCIÓN Y TRATAMIENTO QUIMIOMÉTRICO DE LOS RESULTADOS.**

Realizado el pretratamiento de la muestra a analizar, es necesario determinar el contenido de los metales pesados, para lo cual se seleccionará la técnica analítica más adecuada a cada tipo de elemento y al intervalo de concentración existente.

Históricamente las técnicas más empleadas en la determinación de los metales pesados en muestras medioambientales, son la Espectroscopía de Absorción Atómica de Llama y Horno de grafito (FAAS), Espectroscopía de Emisión de Plasma (ICP) y las técnicas Polarográficas, en concreto las técnicas Voltamperométricas de Redisolución tanto anódica como catódica y de las cuales se encuentran numerosas referencias bibliográficas respecto a su utilización.

Así y a modo de ejemplo únicamente, citaremos algunos trabajos en los que se han utilizado alguna de las técnicas consideradas.

Respecto a la determinación de metales mediante FAAS e ICP-AES e ICP-MS cabe citar los trabajos llevados a cabo por: Adamo y col. (2002), Moor y col. 2001; Song y col. (1999, 2001); Sastre y col. (2001); Cancés y col. (2003).

Respecto a la determinación mediante técnicas polarográficas y voltamperométricas citaremos: Waller y Pickering (1990), Abollino y col. (2002 b), Sauvé y col. (1997).

En la actualidad la US EPA (norma EPA 3051) y las normas ISO (ISO/CD 11047) establecen los métodos y técnicas analíticas a emplear en la determinación de los metales pesados en suelos. En concreto la norma ISO 11047 establece como técnica analítica para la determinación de cadmio, cobalto, cobre, cromo, níquel, plomo y cinc, la espectroscopía de absorción atómica con llama y sin llama.

La norma EPA 3051 proporciona el método de tratamiento de muestras de suelos para la determinación de metales (Al, Sb, As, B, Ba, Be, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mg, Mn, Hg, Mo, Ni, K, Se, Ag, Na, Sr, Ta, V y Zn) apropiado para realizar análisis por espectroscopía de absorción atómica de llama (FAAS), absorción atómica en horno de grafito (GFAA), Espectroscopía de Emisión de Plasma (ICP-ES y ICP-MS).

Una vez determinados los valores de los diferentes parámetros seleccionados y de cara a extraer el máximo de información relevante de los datos analíticos obtenidos, resulta indispensable en la mayor parte de los casos el empleo de diferentes técnicas quimiométricas.

La aplicación de estas técnicas quimiométricas al análisis de datos medioambientales ha experimentado un gran desarrollo en las últimas décadas. La utilización de técnicas estadísticas y matemáticas aplicadas al reconocimiento del origen e identificación de las pautas químicas se ha convertido en una herramienta cada vez más importante para caracterizar aire, agua, suelo, sedimentos y suelos contaminados por compuestos químicos complejos (Wenning y Erickson, 1994, Massart y col. 1998).

De entre estas técnicas destacan las técnicas multivariantes principalmente el Análisis por Componentes Principales (ACP), el Análisis Discriminante y el Análisis Cluster (AC).

El ACP y los métodos derivados se han usado ampliamente en aplicaciones geoquímicas para la identificación de las causas de contaminación y la diferenciación entre el aporte natural frente a la contribución antrópica.

Son numerosos los autores que han aplicado estos métodos estadísticos al análisis de diferentes muestras medioambientales. Así en la caracterización de sedimentos destacaremos los trabajos realizados por Pardo y col. (1990a, 1993), Tuncer y col. (1993) y Fernández y col. (1994). En la caracterización de la contaminación en agua destacaremos los llevados a cabo por: Cave y Reeder; (1995), Arrate y col. (1992); Aruga y col. (1995); Grande y col. (1994); Vega y col. (1998). Por último citaremos los trabajos llevados a cabo por Huang y col. (1994); Kalogeropoulos y col. (1994); Ruiz y col. (1998); Facchinelli y col. (2001); Abollino y col. (2002a y 2002b) y Yu-Pin Lin y col. (2002), en los que se aplican las técnicas multivariantes a distintos problemas de contaminación de suelos.

Estas citas bibliográficas constituyen solo una muestra de entre la gran cantidad de estudios medioambientales en que se emplean las técnicas quimiométricas como herramienta en la caracterización de la contaminación, resultando especialmente interesantes en la identificación de las diferentes fuentes contaminantes, lo que justifica su utilización en estos trabajos abordados.



#### 1.4 VALORACIÓN DE LA CALIDAD DE UN SUELO. ESTABLECIMIENTO DE NIVELES FONDO Y NIVELES DE REFERENCIA.

A la hora de abordar un estudio de caracterización de contaminación de suelos potencialmente contaminados por altos contenidos en metales pesados, no es suficiente con determinar estos contenidos, sino que es necesario conocer y definir los máximos niveles admisibles por estos suelos. Estos niveles están directamente relacionados con la respuesta del suelo ante el metal, respuesta que a su vez depende de características como la vulnerabilidad o grado de sensibilidad de un suelo, el poder de amortiguación, la movilidad, la biodisponibilidad, la persistencia y la carga crítica, factores que pueden modificar los “umbrales generales de toxicidad para la estimación de los impactos potenciales y la planificación de las actividades permitidas y prohibidas.

La concentración en la fase disponible o asimilable es una medida directa de la peligrosidad real en el momento de realizar la determinación, mientras que la concentración total es una medida de la peligrosidad potencial de un suelo ante futuros cambios en las condiciones del mismo. Sin embargo, de cara al establecimiento de la calidad de un suelo, no es suficiente conocer el contenido total o disponible de los metales pesados estudiados, ya que la toxicidad debida a los estos metales y elementos asociados es consecuencia directa de la concentración presente en las fases bioasimilables.

En los apartados anteriores se ha estudiado como afectan los diferentes componentes y propiedades del suelo en la movilización de los metales pesados, de donde se deduce que el establecimiento de la contaminación no puede realizarse de manera genérica para todos los suelos, sino que hay que tener siempre presente el tipo, la composición y el uso actual o potencial de los mismos.

Teniendo en cuenta que la presencia de metales pesados en un suelo puede tener un origen natural o bien antrópico y que, a concentraciones bajas, o en formas químicas inmóviles estos metales no presentan peligrosidad, es necesario distinguir entre los denominados niveles fondo (background) y los niveles de referencia o carga crítica de un suelo, con el fin de decidir si existe o no contaminación, en función del uso al que está destinado (Hellman, 2002).

Los **niveles fondo** de los metales pesados se definen como la concentración presente de un metal pesado en un suelo no sometido a contaminación externa. Puede considerarse como el contenido de origen natural.

Los **niveles de referencia** representan la máxima concentración de metal admisible sin que se produzcan efectos adversos sobre los organismos biorrelacionados con él, por lo que en la determinación de los niveles de referencia, deberán tenerse en cuenta aspectos como la biodisponibilidad de los metales pesados en el suelo, sus propiedades físico-químicas y los usos a los que este suelo se destine.

Según Kabata Pendias (1995), el establecimiento de niveles de referencia y estándares de calidad de elementos traza para la valoración de la contaminación del suelo, constituye el principal requisito de calidad y protección de las funciones agrícolas y ecológicas.

El establecimiento de estos niveles fondo y de referencia ha constituido el punto de partida en numerosos países para valorar la calidad de los suelos y elaborar inventarios de puntos contaminados.

En este sentido, en Polonia se ha evaluado la contaminación estableciendo cinco clases de suelos en función de los valores obtenidos:

1. Ligera
2. Moderada
3. Considerable
4. Muy contaminados
5. Extremadamente contaminados

En cada una de estas clases se diferencian tres grupos de suelos según su textura y pH. La clase 3, suelos considerablemente contaminados, presentará riesgo de contaminación para cosechas. La clase 4 corresponde a suelos que no deben usarse para la producción de plantas utilizadas en alimentación, sobre todo si se trata de suelos ácidos y de textura ligera. La clase 5 debería excluirse de cualquier uso agrícola y proceder, dentro de lo posible, a su limpieza.

En Holanda, que como ya se ha comentado es el país pionero en el desarrollo de metodologías para la determinación y valoración del riesgo añadido con el fin de establecer estándares de calidad, se han llevado a cabo numerosos proyectos para evaluar la calidad de los suelos. Inicialmente se establecieron diferentes niveles de calidad. El nivel A se considera de referencia, representa el nivel de por debajo del cual, es posible cualquier uso del suelo y por tanto supone nivel de riesgo desdeñable. Entre los niveles A y C la calidad del suelo está afectada, aunque este no pierde su multifuncionalidad. El valor C representa el nivel máximo permitido de forma que por encima del él, también denominado valor de intervención, se hace necesaria la limpieza de contaminantes.

Los valores de referencia propuestos para metales se establecen en función de la fracción arcilla y/o el contenido en materia orgánica del suelo. El cálculo se lleva a cabo mediante ecuaciones que correlacionan estos parámetros con el contenido fondo del metal, además establecen los valores absolutos para un suelo que denominan estándar y que contiene un 25% de arcilla y un 10% de materia orgánica (Vegter, 1995).

Posteriormente, en Holanda, se han propuesto valores C basados en criterios toxicológicos (niveles TDI o Ingestión Diaria Tolerable) de tal modo que se hace necesaria la limpieza del suelo si se sobrepasan. La Ingestión Diaria Tolerable o TDI, se obtiene a partir de estudios sobre la ingesta de vegetales bioacumuladores de metales. Los niveles de referencia establecidos determinan cuales deben ser las concentraciones máximas de metales, en suelos agrícolas, con el fin de obtener vegetales no contaminados.

El gobierno holandés, concretamente el VROM (Ministry of Housing, Physical Planning and the Environment) ha fijado las sustancias para las cuales es necesario definir los niveles de riesgo, entre éstas, considera los metales pesados como contaminantes en suelos, agua y aire. A partir de estos niveles, deberán establecerse los estándares de calidad que permitan valorar la situación real de una determinada zona bajo estudio.

Basado en las conclusiones de los proyectos y estudios llevados a cabo por el RIVM (National Institute of Public Health and the Environment) y en las determinaciones realizadas por el CSR (Centre for Substances and Risk Assessment) y siguiendo la filosofía de la valoración del riesgo, el VROM ha establecido estándares de calidad, reconociendo explícitamente que la valoración del riesgo de numerosas sustancias solo es posible si se dispone de métodos de determinación rápidos, sistemáticos y transparentes basados en los últimos avances científicos (RIVM, 1980).

El RIVM establece la valoración del riesgo como un proceso en el que se distinguen las siguientes etapas (RIVM report no. 601450012):

1. Identificación del problema de contaminación potencial, lo que incluye la identificación de los contaminantes.
2. Valoración de grado de exposición del hombre o del medioambiente en general a las sustancias.
3. Caracterización del riesgo. Comparación exposición y toxicidad.
4. Clasificación del riesgo, mediante la comparación de los valores obtenidos con niveles previamente establecidos.
5. Reducción del riesgo. Opciones de tratamiento para la reducción del riesgo en el caso de que se superen determinados niveles.

Las etapas de la valoración del riesgo muestran claramente la importancia que el establecimiento de niveles de referencia tiene a la hora de decidir y de valorar una situación en concreto.

Recientemente, (Crommentuijn y col., 1997, 2000) y como parte del proyecto holandés " Setting Integrated Environmental Quality Standards" (VROM, 1989a), se establecen los denominados MPCs (Maximum, Permissible Concentrations) y NCs (Negligible Concentrations), anteriormente denominados Target Values o S.values, como los parámetros utilizados para la valoración genérica de un riesgo o contaminación.

Los MPCs se definen como la concentración de elemento presente en el medioambiente a partir de la cual se producen efectos adversos inadmisibles sobre los que es necesario actuar y los NC como la concentración por debajo de la cual los efectos son despreciables. Estos dos valores incluyen intrínsecamente el nivel fondo de la sustancia e interviene directamente en su determinación.

El cálculo de los MPCs y NCs y el establecimiento de los niveles de referencia para metales pesados y otras sustancias se ha llevado dentro de un proyecto desarrollado desde 1989 hasta la actualidad y que presentamos a continuación de forma resumida. En primer lugar se estableció la metodología para llevar a cabo la determinación de los MPCs y NCs de metales (Van de Meent y col., 1990), basado en estos niveles el VROM implantó los primeros estándares de calidad (EQS) para

agua suelos y sedimentos (VROM, 1991). Van de Plassche junto a diferentes colaboradores (1992, 1994 y 1999), establecieron los niveles de MPCs y NCs para numerosos metales traza.

La determinación de los MPCs y NCs de 18 metales y metaloides llevada cabo por Crommentuijn y col. (2000), se realiza a partir de los niveles fondo considerando la aproximación del riesgo añadido llevada a cabo por Stuijs y col. (1997). Esta aproximación consiste en la determinación, a partir de test de toxicidad llevados a cabo en el laboratorio, del MPA (Maximum Permissible Addition), que representa la máxima concentración que puede ser añadida al nivel fondo sin que se produzcan efectos indeseables, de forma que el MPC y el NC se calcularía según las ecuaciones:

$$\text{MPC} = \text{MPA} + \text{Cb} \quad \text{NC} = \text{Cb} + \text{NA}$$

El MPA, Adición Máxima Permissible, se calcula normalmente mediante extrapolación estadística, bien mediante el método EPA modificado o bien mediante el método EqP modificado. Este valor representa la contribución no natural, mientras que el nivel fondo Cb representa la natural. El parámetro denominado NA, se denomina adición no significativa y su valor se estima como MPA/100, donde el factor 100 incluye consideraciones de toxicidad (VROM 1989). En este caso no se considera el potencial efecto que el nivel fondo pueda producir ya que se asume como una contribución a la biodiversidad del ecosistema.

La determinación de los niveles fondo Cb, se lleva a cabo teniendo en cuenta la naturaleza del suelo y se expresa en términos del contenido en arcilla y en materia orgánica. En la tabla 1.8 (De Bruijn y Denneman, 1992; Van den Hoop, 1995) se recogen las ecuaciones utilizadas para la determinación de los niveles fondo en función del tipo de suelo, y en ellas, L representa el porcentaje de materia orgánica sobre muestra seca y H el porcentaje de arcilla. También se incluyen los valores de niveles fondo Cb para un suelo estándar (L= 10 y H= 25) en mg/kg de muestra seca.

*Tabla 1.8: Determinación de niveles fondo en suelos holandeses. Ecuaciones de cálculo*

Elemento	Ecuación de cálculo en suelos	Cb
Antimonio	3.0	3.0
Arsénico	15 + 0.4 (L+H)	29
Bario	30 + 5H	155
Berilio	0.3 + 0.0333H	1.1
Cadmio	0.4 + 0.007(H+3L)	0.8
Cromo	50 + 2H	100
Cobalto	2 + 0.28H	9.0
Cobre	15 + 0.6 (L+H)	36
Plomo	50 + L + H	85
Mercurio	0.2 + 0.0017 (2H+L)	0.3
Molibdeno	0.5	0.5
Níquel	50 + L + H	35
Selenio	0.7	0.7
Talio	-	1.0
Estaño	4 + 0.6H	19
Vanadio	12+ 1.2H	42
Cinc	50+1.5 (2H+L)	140

En la tabla 1.9 se muestran los valores de MPA, MPC y NC para un suelo estándar. Además se incluyen los valores de los estándares de calidad (EQS), señalados entre paréntesis, derivados de los MPC calculados (IWINS, 1997). Se aprecia que para muchos de los elementos estudiados existe una total correspondencia entre ambos valores.

*Tabla 1.9: Determinación de niveles de referencia (MPA, MPC, y NC) en suelos holandeses. Crommentuijn y col.,2000. Valores estimados para un suelo estándar.*

Elemento	Suelos			
	MPA	Cb	MPC	NC
Antimonio	0.53	3.0	3.5	3.0 (3)
Arsénico	4.5	29	34	29 (29)
Bario	9.0	155	165	155 (160)
Berilio	0.0061	1.1	1.1	1.1 (1.1)
Cadmio	0.76	0.8	1.6	0.81 (0.8)
Cromo	3.8	100	100	100 (100)
Cobalto	24	9.0	33	9.2 (9)
Cobre	3.5	36	40	36 (36)
Plomo	55	85	140	86 (85)
Mercurio	1.9	0.3	2.2	0.32 (0.3)
Metilmercurio	0.37	0.3	0.67	0.30 (0.3)
Molibdeno	253	0.5	254	3.0 (3)
Níquel	2.6	35	38	35 (35)
Selenio	0.11	0.7	0.81	0.70 (0.7)
Talio	0.25	1.0	1.3	1.0 (1)
Estaño	34	19	53	19
Vanadio	1.1	42	43	42 (42)
Cinc	16	140	160	140 (140)

Ferguson y col. (1998) y dentro del programa europeo CARACAS (Concerted Action on Risk Assessment for Contaminated Sites in the European Union) analizan las principales diferencias entre los niveles utilizados en la Unión Europea en la contaminación de suelos y que pueden englobarse en dos grupos:

Valores Exploratorios "Screening values" que son los utilizados en la determinación preliminar del riesgo.

Valores Guía " Guideline values", usados principalmente en una valoración más exhaustiva del riesgo.

El empleo de los diferentes tipos de valores depende del objetivo del estudio medioambiental, siendo diferentes los valores empleados en la prevención de la contaminación de suelos, de los utilizados en la gestión de suelos ya contaminados.

- **Valores aplicables en la prevención de la contaminación de suelos.** En este supuesto se utilizan dos tipos de valores: Los *valores de emisión límite* que basados en la potencial dispersión y toxicidad de la sustancia determinan el nivel máximo de contaminante que un suelo puede recibir sin que se produzcan efectos adversos y los *valores medios de recepción* que se establecen en función de los niveles fondo o niveles mas altos que los niveles fondo, pero que supongan y representen un riesgo aceptable para el uso del suelo que resulte mas sensible a la exposición de la sustancia.

- **Valores aplicados en la gestión de suelos contaminados.** En este caso los valores utilizados se engloban en dos grupos diferentes:

1.-Valores utilizados para la priorización de suelos contaminados, de forma que permitan establecer categorías de suelos contaminados.

2.-Valores utilizados en los procesos de investigación y de gestión de suelos contaminados. Dentro de este grupo se incluyen los niveles fondo (R0) que indican el nivel de sustancia correspondiente a un suelo en ausencia de contaminación externa, los niveles (R1) que representan el límite superior de riesgo aceptable en condiciones más desfavorables, los niveles (R2) que determinan el límite superior de riesgo aceptable en una situación real y por último los niveles (R3) que fijan el límite superior de riesgo aceptable independientemente de la variabilidad del sitio

La función de cada tipo de valores diferente. Los valores R0 se utilizan para establecer diferencias entre concentración natural y concentración de origen antropogénico y para fijar objetivos de remediación de un lugar, ya que es indicativo de riesgo no significativo. Los valores R1 y R2 establecen la necesidad de llevar a cabo una investigación más detallada sobre el lugar y también permiten adoptar criterios de tratamiento del suelo sobre la base de criterios de riesgo aceptable en función del uso. Los valores R2 y R3 se usan para el establecimiento de la necesidad de tratamiento de un suelo contaminado.

Aunque las funciones y las aplicaciones de los diferentes valores o niveles están establecidas, no todos los países de la Unión Europea los emplean de igual forma. Esta diferente utilización puede englobarse en tres tipos:

#### **Tipo A**

Valores límite a partir de los cuales es necesaria la intervención. Indican la necesidad de tratamiento de un suelo. Utilizado por Dinamarca, Holanda e Italia.

#### **Tipo B**

Valores indicativos de la necesidad de obtención de mayor información sobre el problema. Utilizado en Austria, Finlandia, Francia, Alemania, Noruega, España (País Vasco) y Suiza.

#### **Tipo C**

El uso de valores guía es opcional, aunque aconsejable en todo caso. Dependiendo de las características de la zona y en comparación con zonas genéricas similares, se decide la conveniencia de su utilización para la valoración de riesgo. Esta aproximación es la que se sigue en Grecia, Portugal, Suecia y Gran Bretaña.

En Estados Unidos la evaluación del riesgo en los diferentes ecosistemas recae en la Agencia de Protección Medioambiental, US EPA (U. S. Environmental Protection Agency ) quien ha elaborado un documento "Soil Screening Guidance"

(US EPA, 1996) desarrollado para acelerar y facilitar la evaluación y limpieza de suelos. En él, se proporciona la metodología para la determinación del riesgo y los niveles de exploración para contaminantes en suelos (SSLs o Screening levels), de forma que permita la identificación de áreas necesitadas de una investigación más profunda. En esencia se basan de nuevo en la política de la determinación o valoración del riesgo, para lo cual emplean la determinación de niveles fondo junto con el estudio de la toxicidad en las personas y en el medioambiente en general. Además dentro del programa “Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act”, CERCLA (USEPA 2002), han elaborado un documento donde se establece el papel de los niveles fondo y la importancia que su determinación y conocimiento tiene en la política de valoración del riesgo.

En España, destacan los estudios llevados a cabo por el IHOBE (IHOBE,1994). Este instituto ha desarrollado una metodología para la investigación de la contaminación del suelo, que contempla dos fases: la investigación exploratoria y la investigación detallada

Investigación Exploratoria, es la fase de investigación cuyo objetivo es confirmar, por un lado, la existencia de niveles de contaminación que supongan o puedan suponer un riesgo inaceptable para la salud humana y los ecosistemas y, por otro, la hipótesis de distribución espacial de la contaminación. Los datos obtenidos en esta fase deben permitir el diseño óptimo de la fase de Investigación Detallada.

Investigación Detallada. Es la fase de investigación cuyo objeto reside en recabar toda la información (caracterización espacial, horizontal y vertical, y temporal de la contaminación, receptores potenciales, etc.) que sea necesaria para acometer la evaluación de los riesgos presentes y futuros derivados de la contaminación detectada. La evaluación de riesgos es un elemento esencial de la Investigación Detallada de cara a tomar decisiones sobre posteriores medidas a implantar en el emplazamiento y se define el riesgo en función de la probabilidad de que un suceso adverso ocurra como resultado de la exposición a la contaminación del suelo, y de la magnitud de las consecuencias o impacto de dicho suceso sobre los objetos de protección (salud humana, ecosistemas, otros compartimentos ambientales, explotaciones agrícolas y forestales, infraestructuras, etc.).

De esta forma distinguen entre **suelo sospechoso** de estar contaminado cuando los resultados de la recopilación de información (estudio histórico, visita de campo y análisis del medio físico) indiquen que existen indicios razonables de una potencial alteración de la calidad del suelo, siendo necesario efectuar una investigación con muestreo y análisis químico dirigida a confirmar o desechar esta hipótesis, **suelo alterado** aquél que presente alguna alteración significativa de sus características químicas que pueda suponer algún condicionante o limitación a las funciones del mismo, siempre y cuando tal circunstancia no conlleve riesgos inaceptables para los usos previstos y **suelo contaminado** aquél que presente una alteración de sus características químicas incompatible con sus funciones, debido a que supongan un riesgo inaceptable para la salud pública o el medio ambiente (Ley 3/1998 General de Protección del Medio Ambiente del País Vasco).

La evaluación de la calidad de un suelo así como su catalogación en los grupos anteriormente mencionados se realiza mediante la determinación de unos niveles cuantitativos de calidad denominados Valores Indicativos de Evaluación (VIE), distinguiendo tres tipos:

- **Valor VIE-A o nivel de referencia.** Es el valor indicativo de evaluación por debajo del cuál es posible afirmar que el suelo no se encuentra afectado por la contaminación y, en consecuencia, el riesgo es nulo o despreciable. Contrariamente al resto de los valores indicativos de evaluación, cuya derivación se hace en base a criterios de riesgo, el nivel de referencia representa el límite superior del intervalo de concentraciones del contaminante que se encuentra en los suelos naturales no antropizados.
- **Valor VIE-B.** Este valor indicativo de evaluación marca el límite inferior de aceptabilidad del riesgo. Concentraciones del contaminante por debajo de este valor pero superiores a VIE-A implican riesgos aceptables, mientras que contenidos mayores que VIE-B pueden llevar asociado, dependiendo de las condiciones locales del emplazamiento, un riesgo inaceptable. Los VIE-B derivados para proteger la salud humana están definidos en función de los usos del emplazamiento.
- **Valor VIE-C o de máximo riesgo tolerable.** Este valor de calidad representa el límite superior de aceptabilidad del riesgo. Su superación implica un peligro grave para el funcionamiento de los ecosistemas. Por su propia definición, la superación de este valor conduce a la necesidad de adoptar medidas que eliminen el riesgo, ya que éste se habría visto incrementado de una manera inaceptable. Sólo existen valores VIE-C para la protección de los ecosistemas.

En base a estos niveles y siguiendo una metodología perfectamente establecida se puede establecer la calidad de diferentes suelos, comparando los resultados obtenidos para el emplazamiento, con los Valores Indicativos de Evaluación.

El nivel de referencia (Nivel VIE-A) se puede obtener mediante dos métodos diferentes:

1. Estableciendo las correlaciones entre arcilla y materia orgánica del suelo estándar no contaminado y los contenidos en metales para ese suelo.
2. En el caso de no existir correlación entre esos factores o no ser significativa, el nivel de referencia se determina como la concentración fondo, calculada como la concentración media obtenida para las muestras analizadas, más dos veces la desviación estándar.

Los valores indicativos de la evaluación de la calidad del suelo para distintos metales pesados considerados obtenidos por IHOB, 1994, están recogidos en la tabla 1.10.

*Tabla 1.10: Valores Indicativos de la calidad de un suelo. IHOBE 1994*

Metales	VIE-A	Protección de la salud					Protección de los ecosistemas	
		Área de juego infantil	Residencial con huerta	Residencial	Parque	Industrial Comercial	VIE- B	VIE-C
<b>Arsénico</b>	23	30	30	30	30	200	23	35
<b>Bario</b>	80+2,5L							
<b>Cadmio</b>	0,8	5	5	8	25	50	0,8	18
<b>Cobalto</b>	6+0,5L						20	30
<b>Cobre</b>	10+0,5L	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	24	250
<b>Cromo (total)</b>	2,5+L	90	200	200	400	550		
<b>Cromo (VI)</b>		8	8	8	10	15		
<b>Cromo III</b>							53	75
<b>Mercurio</b>	0,3	4	4	4	15	40	0,3	3
<b>Molibdeno</b>	0,6+0,018L	75	75	75	250	750	1	620
<b>Níquel</b>	12+L	110	110	150	500	800	40	280
<b>Plomo</b>	16+0,7L+2,1H	120	120	150	450	1000	44	330
<b>Zinc</b>	50+2L	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	106	480

Además de estos niveles propuesto por el IHOBE, otros autores han estudiado suelos de cultivo situados en zonas industrializadas de la Comunidad de Madrid (Cano Parrilla y col., 1997) estableciendo tres tipos de niveles:

- Nivel de Fondo: Contenido medio de un elemento en suelos con proporciones del mismo inferiores a la media de los suelos de la zona. Por tanto en este caso el nivel fondo se determina calculando el valor medio de los valores obtenidos para el elemento en las muestras de suelo analizadas.
- Nivel de Acumulación Ambiental: Contenido medio de un elemento en suelos con proporciones del mismo superiores a la media de los de la zona.
- Índice de Enriquecimiento de un elemento: Relación entre su contenido en el suelo y el de la roca u horizonte C; valores muy superiores a la unidad reflejarían aportes de contaminantes.

Pérez y col. (2000), han llevado a cabo un estudio para la clasificación de suelos agrícolas de la zona Sur y Suroeste de Madrid, zonas de intensa actividad industrial y alta demografía. Han distribuido los suelos en cuatro clases en función de la contaminación por metales pesados (Pb, Cu, Cd y Zn).

Las clases se han establecido según la acumulación edáfica (contenido en suelo/ valor litológico).

- Clase 1: acumulación edáfica  $< 2$ , corresponde a suelos no contaminados
- Clase 2: acumulación edáfica entre 2 y 5, incluye suelos ligeramente contaminados
- Clase 3: acumulación edáfica entre 5 y 10, corresponde a suelos moderadamente contaminados
- Clase 4: acumulación edáfica  $> 10$ , constituida por suelos con elevada contaminación

En este estudio, el valor del nivel fondo se calcula como el valor medio de los valores obtenidos para los suelos pertenecientes a la clase 1. El valor de referencia es la suma del nivel fondo y dos veces la desviación estándar de las medidas.

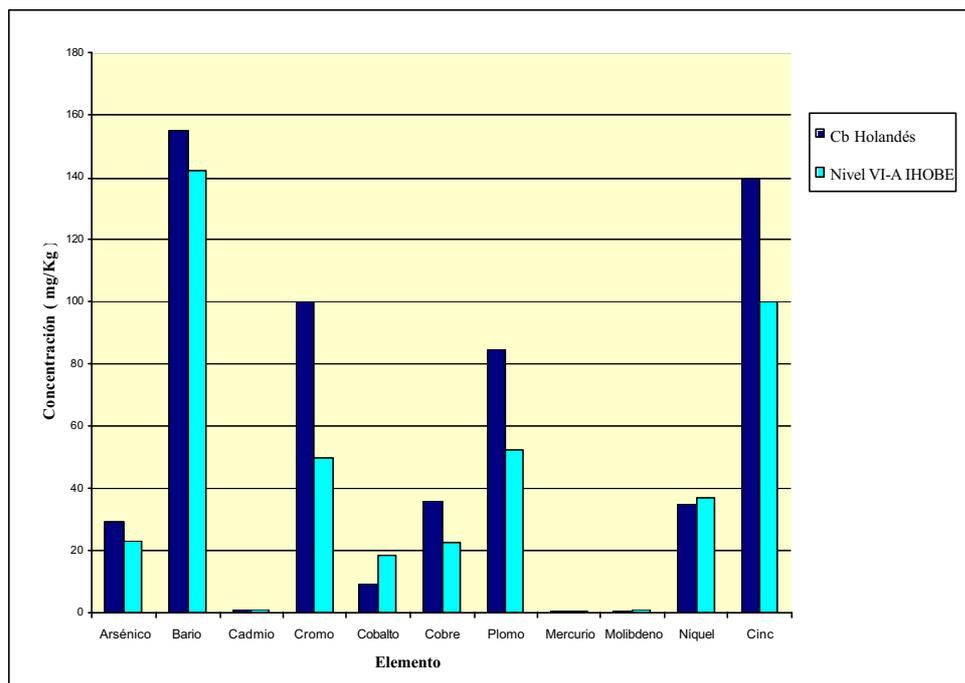
Navas y Machín (2002b), han realizado un estudio sobre la distribución de metales pesados en suelos de Aragón, con el fin de conocer los contenidos presentes de forma natural en los suelos de la región, establecer los niveles de referencia y su relación con distintos parámetros edafológicos, encontrando que la principal fuente de variación es la litología de los suelos muestreados.

En Cataluña y concretamente la Junta de Residuos de la Generalitat, se han desarrollado diversos proyectos encaminados al establecimiento de niveles fondo en suelos industrializados (Generalitat de Catalunya. Junta de Residus, 1995) y a la evaluación de la calidad del suelo, estableciendo criterios de calidad (Generalitat de Catalunya. Junta de Residus, 1997a) y elaborando la guía de evaluación de la calidad del suelo (Generalitat de Catalunya. Junta de Residus, 1997b).

En la Comunidad de Castilla y León se ha realizado un estudio piloto para la determinación de niveles fondo y de referencia en suelos de la provincia de Valladolid (UTESINAE-ITSEMAP AMBIENTAL, 1999), en el que la determinación de los niveles fondo se realiza utilizando la media aritmética para las variables con distribución normal y la mediana para variables fuertemente asimétricas. En cuanto a los niveles de referencia distinguen entre los que denominan genéricos, es decir aplicables a cualquier emplazamiento y los denominados específicos que permiten particularizar el cálculo a cualquier emplazamiento. La propuesta de niveles de referencia genéricos la realizan mediante dos métodos diferentes. En el primero de ellos se propone como valor de referencia, el valor del nivel fondo más dos veces la desviación típica. El segundo método lo calcula como la suma del tercer intercuartil más 1,5 veces el rango intercuartil.

La utilización de un determinado nivel como valor guía o como valor a partir del cual se determine los valores de referencia, es determinante del rango de valores en el que nos vamos a mover. Si comparamos los valores obtenidos para los niveles fondo asumidos por el gobierno holandés (Crommentuijn y col.,2000) con los definidos como nivel VI-A por el IHOBE (IHOBE, 1994) para los mismos metales en un suelo de los considerados como estándar, con un 25% de materia orgánica y un 10% en arcilla y representamos ambos en un gráfico de barras (Fig. 1.9) se obtiene que a excepción del níquel los valores establecidos por IHOBE son inferiores a los determinados por el VROM.

*Fig. 1.9: Comparación de Cb holandés y nivel VI-A IHOBE*



En definitiva puede concluirse que existe una gran diversidad de niveles o valores guía utilizados para caracterizar la calidad de un suelo potencialmente sometido a contaminación por metales pesados, pero en todos los casos se reconoce la necesidad de evaluar no solo el contenido natural de los suelos, sino también resulta necesario establecer la concentración límite de exposición razonable, es decir, llevar a cabo una valoración del riesgo, valoración que dependerá del tipo y características del suelo y del uso al que se destine.

En todos los estudios analizados correspondientes a los distintos países, se pone de manifiesto que para el establecimiento de los niveles de referencia es necesario la determinación de los niveles fondo de los suelos. En principio esta determinación puede realizarse mediante ecuaciones que relacionan la concentración con el contenido en materia orgánica o en arcillas, o determinando el contenido medio de las muestras analizadas, o relacionándolo con el contenido procedente del material parental determinado en horizontes más profundos.

Algunos autores: Gough y col. (1994); Chen y col. (1999), defienden que dado que existe una doble contribución, natural y antrópica, a los valores obtenidos para el nivel fondo de metales pesados y que resulta difícil determinar la proporción exacta de cada contribución, la utilización de nivel fondo tiende a ser más útil como concepto teórico que práctico.

Desde este punto de vista se considera más apropiado el empleo de la concentración base geoquímica (geochemical baseline concentration) definida estadísticamente como el 95% del intervalo esperado para las concentraciones fondo.

En nuestro segundo estudio determinaremos niveles fondo y no concentraciones de línea base ya que la localización de las muestras y la

información previa de la que se dispone no induce a considerar en principio una contribución antrópica significativa.

El cálculo de las concentraciones consideradas fondo se realizará atendiendo a las dos tendencias mas utilizadas, bien a partir de valores representativos del valor más probable de la distribución, media o mediana, o bien a través de ecuaciones de correlación entre la concentración de metal y otros parámetros edáficos, con el fin de comparar los resultados obtenidos por ambos métodos. Además se tendrá en cuenta, en el caso de que se produzcan diferencias significativas, la unidad fisiográfica de origen y el horizonte de la muestra.



BIBLIOTECA VIRTUAL



**DESCRIPCIÓN  
DEL MEDIO  
FÍSICO**

## 2. DESCRIPCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL MEDIO FÍSICO

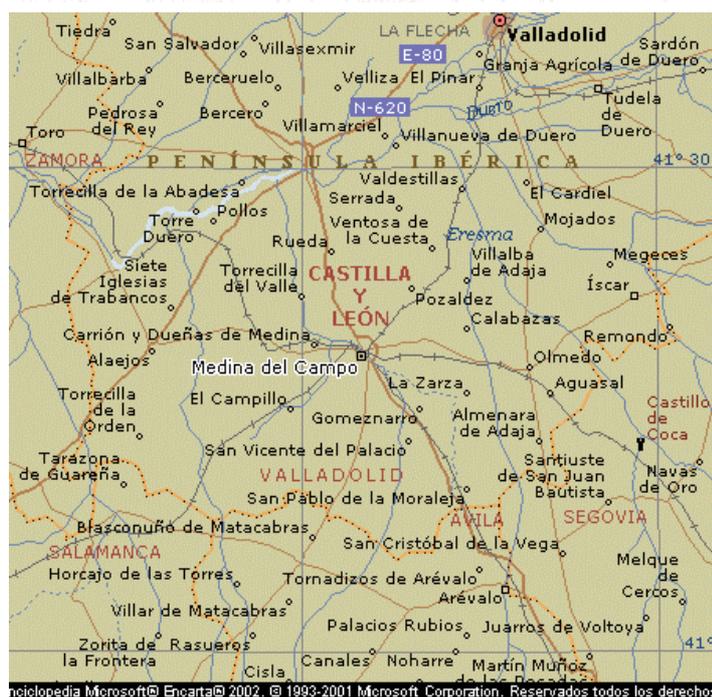
### 2.1 SITUACIÓN Y CARACTERÍSTICAS DE LA ZONA OBJETO DE ESTUDIO

La zona estudiada se sitúa en la provincia de Valladolid dentro de la comunidad autónoma de Castilla y León y como punto neurálgico principal destacaremos la localidad de Medina del Campo situada próxima a la ciudad de Valladolid (latitud 41° 18'N, altitud 4° 55'O).

El territorio está comprendido en las hojas del Mapa Topográfico Nacional a escala 1:50.000 en el número 372

La provincia de Valladolid tiene una extensión de 8111 Km<sup>2</sup> y se encuentra a una altitud media de 750m con una pendiente de 1%.

*Fig. 2.1: Mapa de situación de Medina*



La temperatura media anual de la zona es de 10 – 12,5AC, entre 60 y 90 días la temperatura es inferior a 0°C. La precipitación media anual varía entre 200 y 600 mm, los meses con mayor precipitación son Noviembre y Diciembre, y los más secos Julio y Agosto.

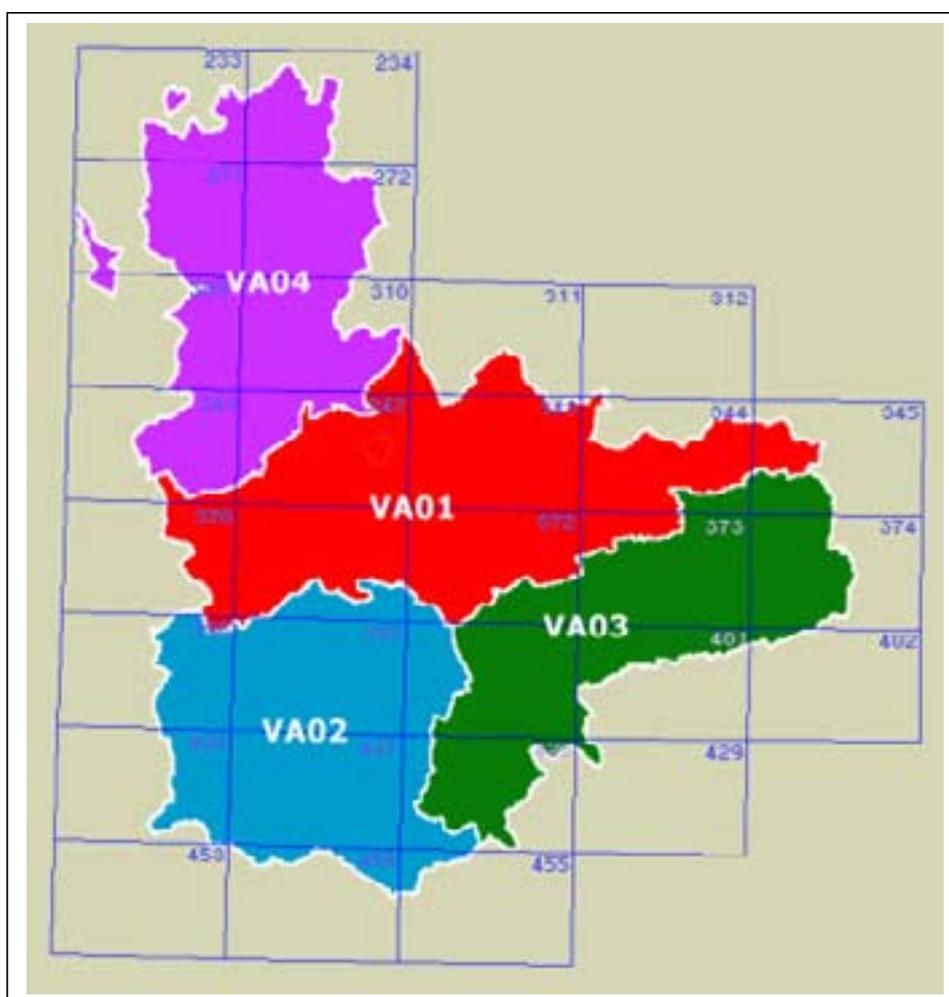
A través del convenio entre MIMAN y CSIC se ha establecido el Sistema Español de Información de Suelos por Internet (Seisnet). Este sistema ha elaborado

un atlas de suelos de España, en el que se divide la provincia de Valladolid en cuatro comarcas, no coincidentes con las comarcas administrativas.

La figura 2.2 representa la distribución en las cuatro comarcas:

1. Comarca VA01 con una extensión de 2459 Km<sup>2</sup>
2. Comarca VA02 de 1917 Km<sup>2</sup> de extensión
3. Comarca VA03 de 1788 Km<sup>2</sup>
4. Comarca VA04 de 1947 Km<sup>2</sup>

*Fig. 2.2: Comarcas de suelos de la provincia de Valladolid. SEIS-net*



La comarca VA02, que este sistema denomina, quizás de manera desafortunada, Tierra de Campos, es distinta a la comarca administrativa conocida con ese nombre (lo que sin duda induce a error), incluye los términos municipales de: Alaejos, Ataquines, Bobadilla del Campo, Brahojos de Medina, Carpio, Castrejón de Trabancos, Castronuño, Cervillego de la Cruz, el Campillo, Fresno el Viejo,

Fuente el Sol, La Seca, Lomoviejo, Matapozuelos, **Medina del Campo**, Moraleja de las Panaderas, Muriel, Nava del Rey, Nueva Villa de las Torres, Pollos, Pozal de Gallinas, Pozaldez, Rubi de Bracamonte, Rueda, Salvador de Zapardiel, San Miguel del Pino, San Pablo de la Moraleja, San Román de Hornija, San Vicente del Palacio, Serrada, Siete Iglesias de Trabanco, Tordesillas, Torrecilla de la Abadesa, torrecilla de la Orden, Valdestillas, Velascálvaro, Ventosa de la Cuesta, Villafranca del duero, Villanueva del Duero y Villaverde de Medina.

## 2.2 CARACTERÍSTICAS GEOMORFOLÓGICAS Y EDÁFICAS.

Las muestras se han tomado en una zona dónde los procesos de erosión tienen gran importancia.

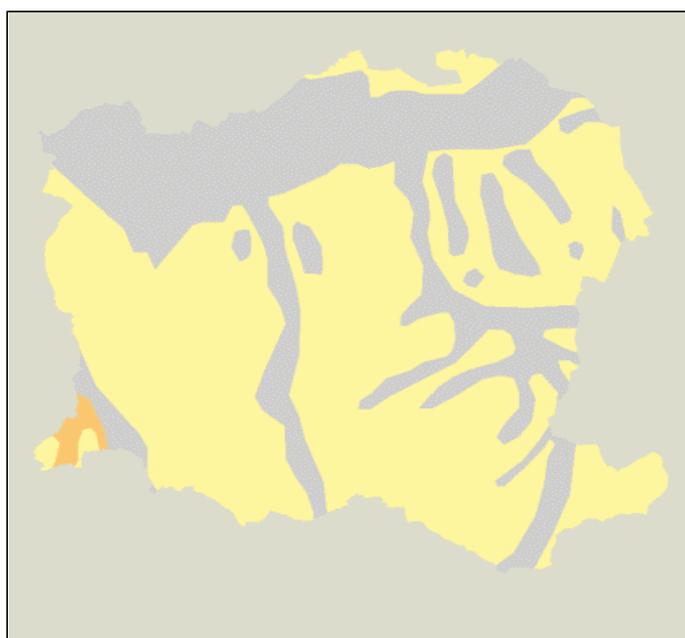
La zona se encuentra emplazada en el sector central de la cuenca del Duero, sobre materiales del Tercio Superior (Mioceno y Pleoceno), que han sido modelados por acción erosiva de la cuenca fluvial del río Pisuerga, y sus correspondientes afluentes. La cuenca se ve limitada por los montes Torozos y Cerratos.

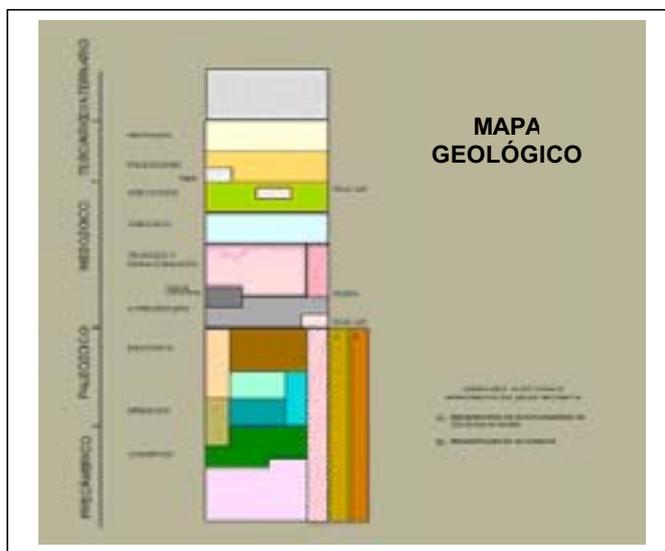
En lo referente a los materiales que integran estos terrenos, se trata de una sucesión de estratos, más o menos compactados, pertenecientes al Terciario Superior, parcialmente erosionada por los ríos Pisuerga y Esgueva, y por pequeños arroyos tributarios de los anteriores. Los materiales originales en la comarca de tierra de Campos son:

- Neogeno: Arenas, arcillas, materiales detríticos y calcáreos y rañas.
- Cuaternario: Indiferenciado

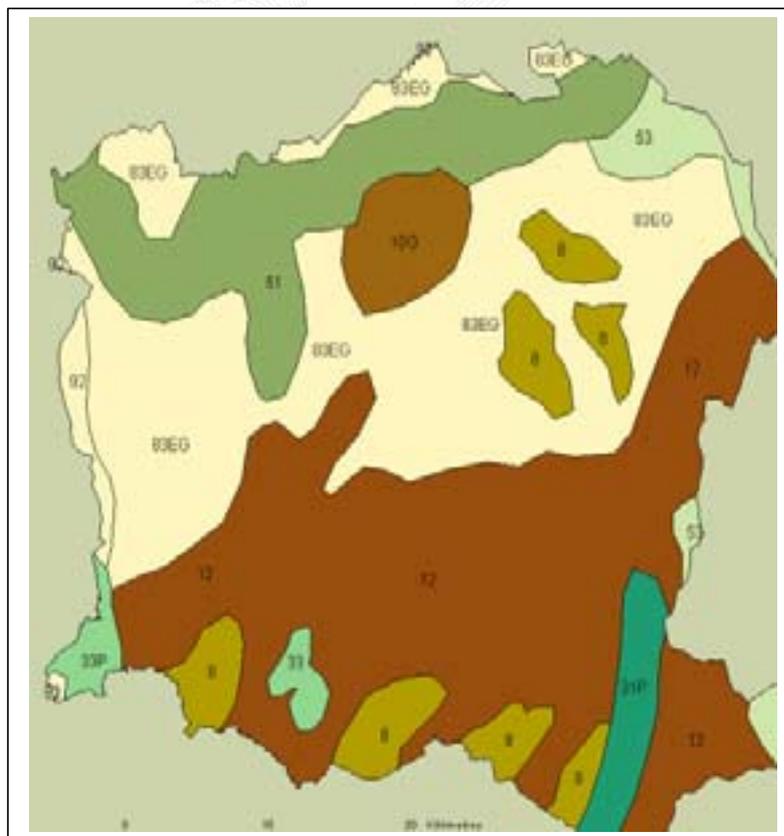
La figura 2.3 muestra el mapa geológico de la comarca considerada y la figura 2.4 el mapa de suelos

*Fig. 2.3: Mapa geológico de la Comarca VA02. Valladolid*

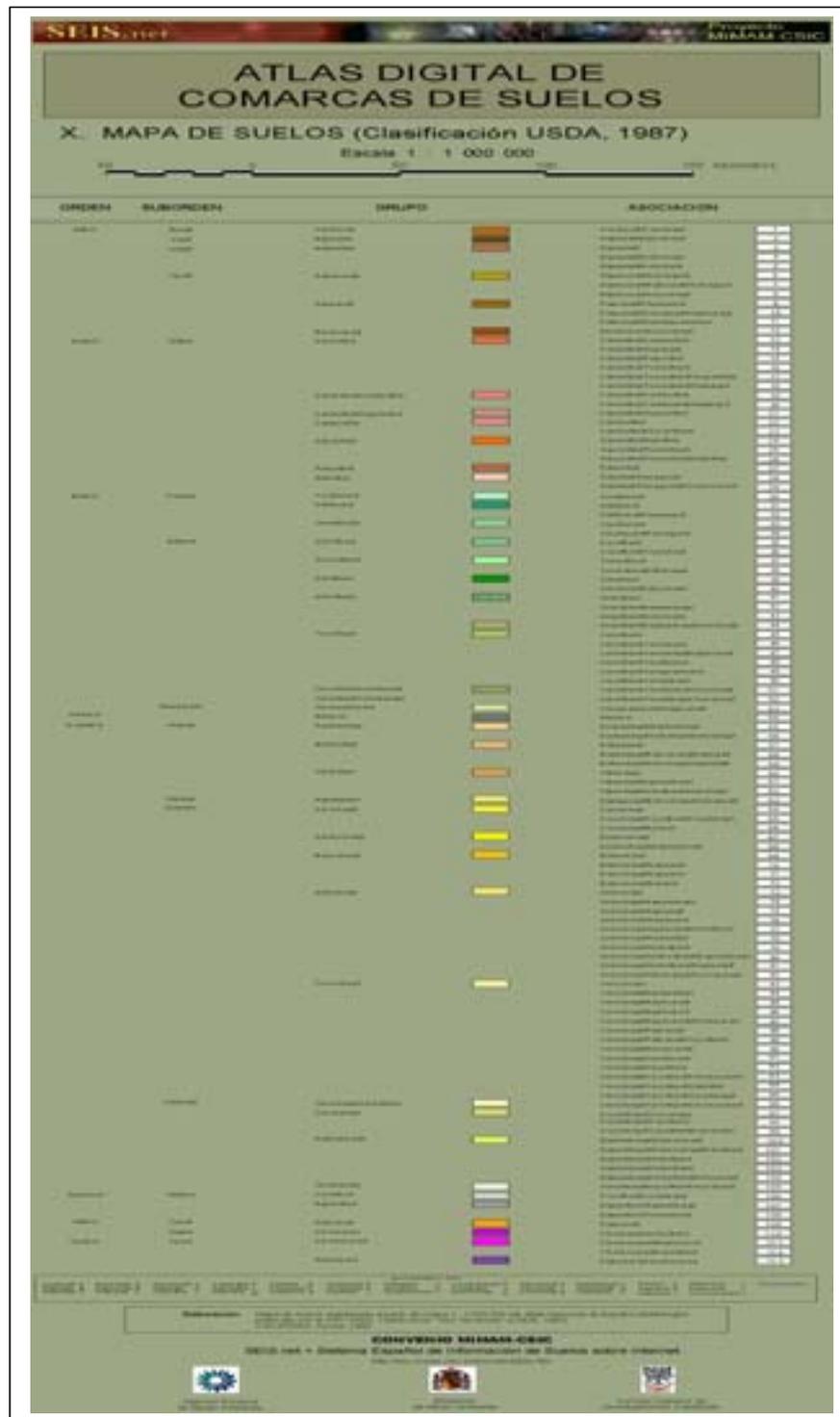




*Fig. 2.4: Mapa de suelos de la Comarca VA02. Valladolid*



Los suelos dominantes en la zona son: Haploxeralf, Xerochrept y Xerorthent.



<http://leu.irnase.csic.es/mimam/seisnet.htm>

Los mapas correspondientes a las figuras 2.5 y 2.6 (Centro de Información Territorial, J.C.yL.) muestran con mayor detalle la situación y la geología de la zona.

*Fig. 2.5: Mapa de situación de la zona de estudio (JCyL)*

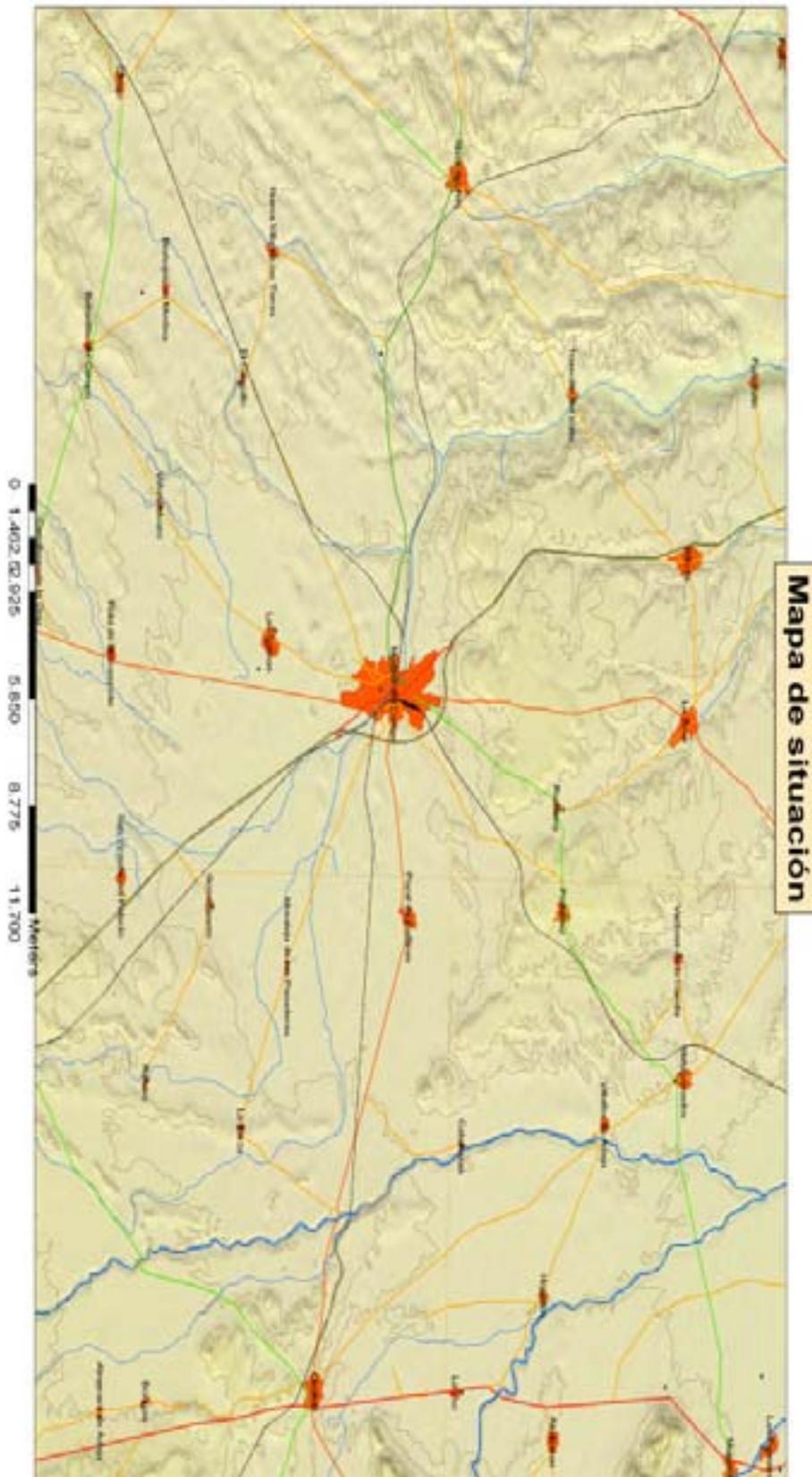
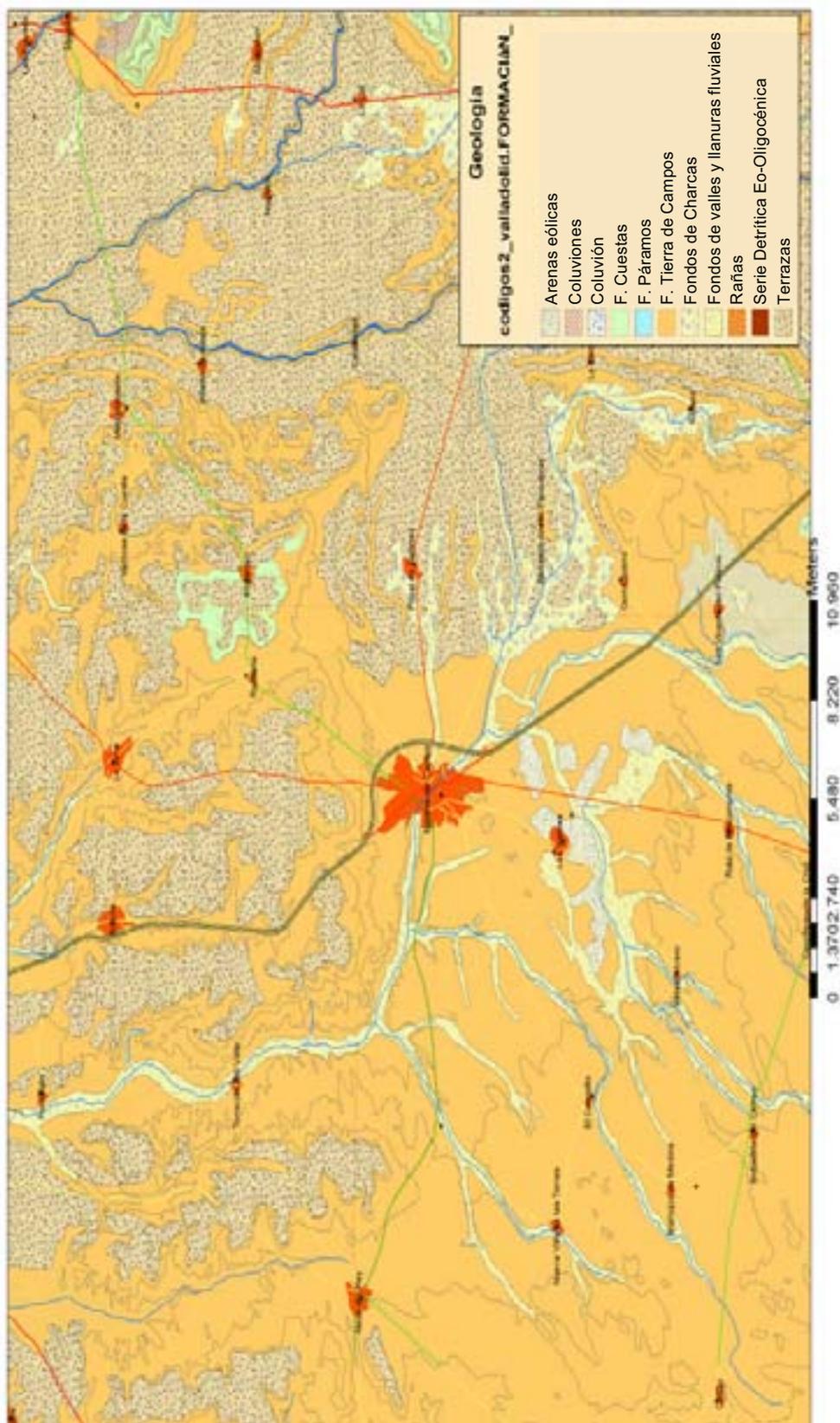


Fig. 2.6: Mapa geológico de la zona de estudio (JCyL)



La acción modeladora fluvial es apreciable en la secuencia de terrazas que se escalonan hasta la vega de los ríos, fundamentalmente en el margen occidental.

Los suelos que se han desarrollado sobre los diferentes tipos de materiales están condicionados, en sus características actuales, por los siguientes factores: material de origen de partida (tipo de roca o sedimento), tiempo de evolución, relieve y usos. Los tres primeros son naturales (no influenciados por la acción humana), el cuarto es el que se ha de tener en cuenta para evaluar la relación existente entre la actividad humana y la transformación del suelo.

Los materiales de la edad terciaria (mioceno superior y pleoceno) están formados por depósitos en régimen continental fluvial, fluviotorrencial, lagunar o lacustre según épocas.

En la zona objeto de estudio pueden distinguirse las siguientes unidades fisiográficas.

- **Páramos calcáreos**

La unidad fisiográfica denominada "páramos calcáreos", está constituida por una superficie llana poligénica, construida sobre una secuencia de calizas duras, blancas y grises con intercalaciones de calizas blancas o margas blancas (Mioceno - Pleoceno).

En esta unidad predominan suelos de pequeño desarrollo (Leptosoles líticos) en las áreas donde las calizas duras afloran más cerca de la superficie y Regosoles calcáricos sobre las calizas blandas. En otras zonas el suelo tiene mayor espesor (Luvisol cálcico), cuyas características más sobresalientes son la presencia de un horizonte arcilloso de color rojo ( $B_t$ ) y una acumulación de carbonatos ( $C_k$ ) por debajo del anterior. Las formaciones de "Terra rossa", material procedente de la lenta decarbonatación de la caliza, tienen carácter relicto, están asociadas al modelo cárstico de la superficie de estos páramos y están constituidas por arcillas y óxidos de hierro, procedentes de los residuos de alteración de las calizas, y en parte introducidas en las grietas de disolución.

- **Terrazas fluviales**

Están constituidas por conglomerados y gravas de cuarcita formando una secuencia de depósitos en forma de "graderío" de la edad Pleistocena, testigo de etapas sedimentarias de tipo fluvial, a lo largo del proceso de encajamiento de la red fluvial en la serie sedimentaria del Terciario. En este caso se trata de terrazas asociadas al río Pisuerga.

Los suelos predominantes de esta unidad son de color rojo (Luvisoles cálcicos y Alisoles háplicos), que se caracterizan por la presencia de horizontes petrocálcicos ( $C_k$ ), preferentemente en las terrazas intermedias.

Son frecuentes los procesos de erosión de estos suelos: en unas zonas de esta unidad se conserva en superficie un horizonte eluvial, arenoso, de color pardo y con poca materia orgánica; en otras zonas, dicho horizonte se ha erosionado y aflora el horizonte argílico ( $B_t$ ) de color rojo oscuro, arcilloso y con abundantes óxidos de

hierro; por último existen pequeñas áreas en las que los procesos erosivos han sido de tal intensidad que llega a aflorar en superficie el horizonte carbonatado ( $C_k$ ) de color blanco y con gran cantidad de carbonatos secundarios.

- **Campos o campiñas arcillosas**

Son relieves suavemente ondulados sobre limos arcillosos y arenosos terciarios del mioceno medio, que suceden en sentido descendente a las cuestas margosas, y se intercalan entre estas y las terrazas fluviales.

Estratigráficamente, estas suaves colinas o llanuras onduladas pertenecen a facies "Tierra de Campos", compuesta por fangos ocres con paleocanales de arena y gravillas calcáreas.

- **Fondos de valle**

Son depósitos sueltos margolimosos con cantos calizos cuando se sitúan próximos a las "cuestas" y limoarenosos con cantos calizos y cuarzítico en las zonas próximas a las "campiñas" y a las terrazas. Forman cambisoles y fluvisoles calcáricos, aunque alguno de estos suelos manifiestan un drenaje deficiente por la planitud del terreno, con tendencia al encharcamiento y a la acumulación de sedimentos de grano fino y sales en un régimen hídrico que determina la formación de cambisoles gléicos o gelysoles.

- **Glacis**

Son relieves muy uniformes situados al pie de taludes o cuestas de margas, con una suave inclinación hacia las campiñas y valles. Están formados por cohesiones, es decir, fragmentos de diverso tamaño, en gran parte terrosos y que proceden de las laderas más pronunciadas. Dan lugar a suelos moderadamente o muy carbonatados, clasificados como cambisoles y regosoles calcáricos.

- **Arenales**

En el sur, un manto de arenas recubre una amplia extensión de un par de niveles de terraza del interfluvio Duero-Pisuerga. Por los caracteres granulométricos y morfológicos de esta formación y de sus componentes se les atribuye un origen eólico que se produce principalmente a partir del pleistoceno superior. Las arenas de este sector se presentan sueltas, con un contenido en limos inferior al 10%. En cuanto a su composición mineral son arcosas, formadas por granos subredondeados y gran proporción de metales.

Las difíciles condiciones edafogénicas de estos arenales dan origen a suelos de escasa evolución. Si el sustrato está formado por el suficiente espesor de arenas cuarzofeldespáticas se forman arenosoles háplicos con un horizonte A de escaso espesor que precede a un C arenoso, con tonalidades gris claras a pardo muy claras. En presencia de gravas arenosas, con una matriz en la que existen componentes férricos y con presencia o formación de arcillas, la migración de arcillas da lugar a arenosoles lúvicos, con horizontes eluviales (lixiviados) pardo muy

pálidos, y un B iluvial (argílico) amarillo rojizo o pardo rojizo, y un C arenoso con gravas.

Se ha observado también algún perfil con poco desarrollo del horizonte A arenoso pardo oscuro muy orgánico, con contacto neto sobre un B rojo oscuro con gravas y arenas y un C de grava y arena lavada. Perfil que se clasifica como alisol háplico, que pudiera ser un arenosol lúvico truncado por erosión y con una acumulación posterior de arenas.

- **Unidades semiendorreicas**

Son fondos de valle totalmente horizontales y amplios, a veces en la confluencia entre dos arroyos, donde el agua tiende a estancarse formando charcas temporales, al menos cuando la lluvia es abundante o permanece a pocos decímetros de profundidad, con un flujo casi nulo. Suelen estar asentadas en las zonas de campiñas.

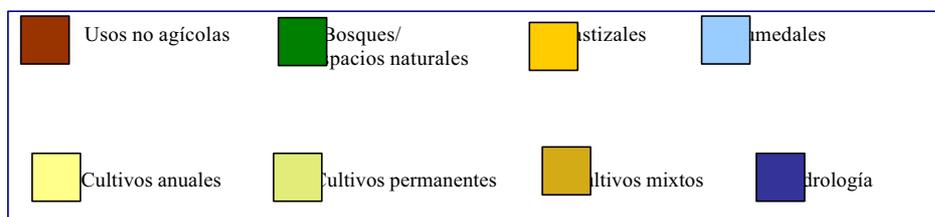
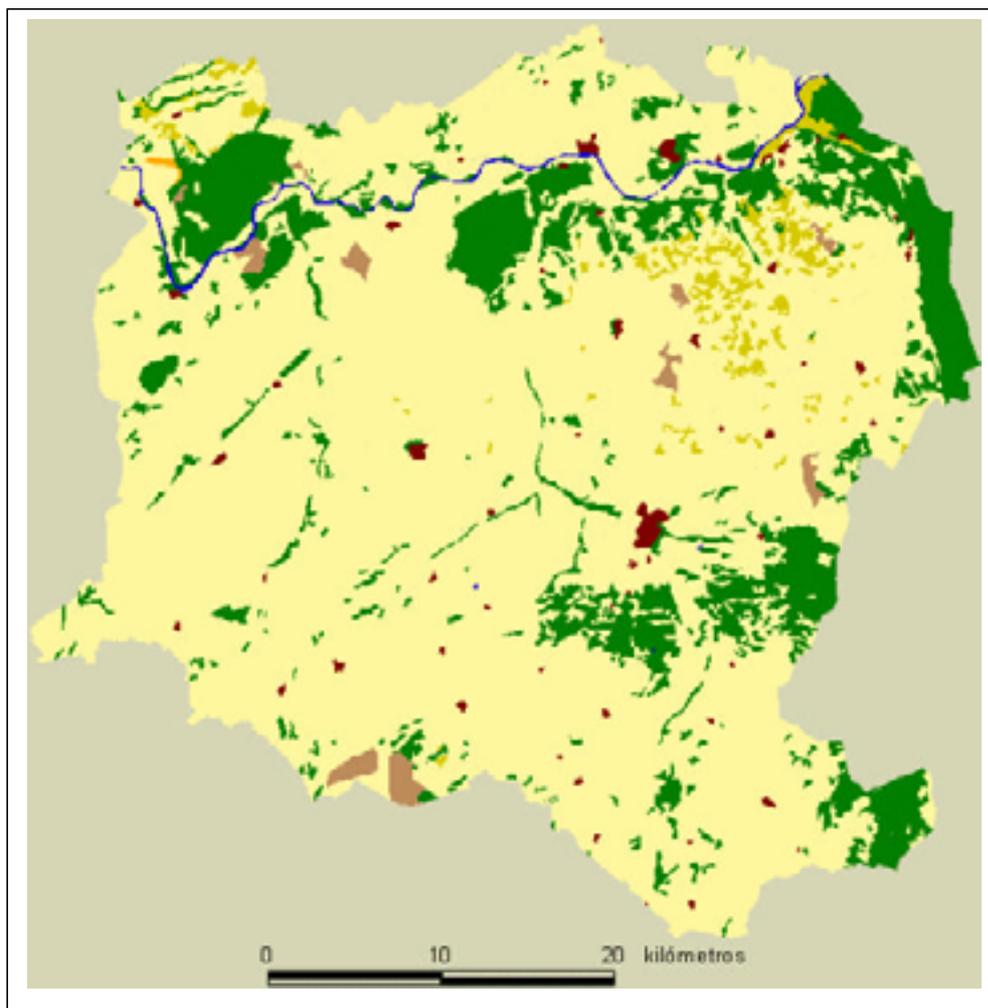
### 2.3 USOS DEL SUELO.

En el capítulo introducción ya se ha comentado la importancia que el suelo tiene a la hora de establecer los niveles de referencia y la peligrosidad de los metales pesados..

A la zona que nos ocupa, Tierra de Campos, se destina mayoritariamente a cultivos de carácter anual, principalmente cereal de secano y en menor proporción a bosques de pinos. La distribución de estos usos se aprecia de forma general en la figura 2. 7.

Con mayor detalle, centrándonos en la zona a estudiar, y con mayor detalle, pueden apreciarse los usos del suelo en la ortofoto realizada a la zona (Centro de Información Territorial, JCyL), que corresponde a la figura 2.8. Las zonas de color verde oscuro corresponden a pinares, mientras que las zonas de colores más claros corresponden a cereal.

Fig. 2.7: Mapa de suelos de la Comarca Tierra de Campos. Valladolid (SEIS-net)



*Fig. 2.8: Ortofoto correspondiente a la zona de Medina del Campo (JCyL)*





**MATERIALES  
Y  
MÉTODOS**



### 3. MATERIALES Y MÉTODOS

#### 3.1 INSTRUMENTAL UTILIZADO

##### TOMA DE MUESTRA

- Barrena roscada

##### MEDIDA DEL PH

- pH-metro CRISON micro pH 2001

##### MEDIDA DE LA CONDUCTIVIDAD

- Conductivímetro CRISON microCM 2200

##### DETERMINACIÓN DE CARBONATO

- Baño de agua SELECTA
- Aparato de ultrasonidos SELECTA

##### DETERMINACIÓN DE CATIONES EXTRAÍBLES (NA, CA, K, MG)

- Filtrador de presión SARTORIUS
- Espectrofotómetro de Absorción Atómica GCB-933AA

##### DETERMINACIÓN DE LA TEXTURA

- Baño de arena SELECTA
- Pipeta de Robinson

##### DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS (NIVELES FONDO)

- Digestor de muestras por microondas Milestone mls 1200 mega
- Espectrofotómetro Secuencial de Plasma Acoplado Inductivamente PHILIPS-PU 7000/01
- Espectrofotómetro de Absorción Atómica con cámara de grafito VARIAN GTA 100 Espectra AA-800

##### DETERMINACIÓN DE ZN, CU, PB, CD, CR, NI CO Y CR EXTRAÍBLES EN HACO 0,5N

- Polarógrafo METROHM E-506 con Stand METROHM 663 VA
- Equipo de redisolución METROHM E-608

## CARACTERIZACIÓN DE ARCILLAS

- Difractómetro Philips PW 1710, con ánodo de cobre, rendija automática de divergencia y monocromador de grafito
- Tamices

## GENERAL

- Balanza Analítica
- Granatario
- Material de vidrio aforado
- Material de vidrio para preparaciones y extracciones
- Pipetas vidrio
- Micropipetas Gilson
- Desionizador
- Destilador
- Agitador Vibromatic de SELECTA
- Agitador Magnético
- Buretas
- Baño de ultrasonidos

## SOPORTE INFORMÁTICO

Los cálculos estadísticos han sido realizados con el programa MINITAB for Windows 32 Bit Release 10.51 Xtra la hoja de calculo MICROSOFT EXCEL, y los programas de estadística SYSTAT 7.0 y STATGRAPHICS 5.1. La edición se ha hecho con los programas MICROSOFT WORD y MICROSOFT POWERPOINT.

## 3.2 PROCEDIMIENTOS ANALÍTICOS

### 3.2.1 MUESTREO

#### 3.2.1.1 Diseño del muestreo

Hay que distinguir dos muestreos diferentes planificados en función del objetivo perseguido en cada caso:

##### 3.2.1.1.1 Determinación del contenido biodisponible

En este caso el objetivo es determinar la influencia de una industria sobre el contenido en metales pesados de suelos próximos a la fábrica, por lo que se ha optado por un muestreo horizontal sobre una cuadrícula de 4 x 10 Km<sup>2</sup>, dividida de forma homogénea en secciones de 500m<sup>2</sup> situada alrededor de la fábrica y siguiendo la dirección de los vientos dominantes en la zona. La toma de muestra dentro de

cada sección se realizará mezclando pequeñas porciones tomadas en puntos diferentes seleccionados aleatoriamente para formar la muestra bruta.

#### **3.2.1.1.2 Determinación de niveles fondo**

El muestreo seleccionado en este caso es tanto de tipo horizontal como vertical. La selección de los puntos de muestreo se realizará en función de la unidad fisiográfica de pertenencia y la abundancia en la zona y alejadas de focos contaminantes para lo cual se realizará una inspección previa de la zona que permita determinar situación, cultivos, profundidad de los horizontes, etc. En cada punto se tomarán dos muestras, una superficial correspondiente al horizonte A (0 – 15cm) y otra, a una profundidad de 15 a 30 cm tipificada como horizonte B.

En aquellos perfiles que resulten visibles y una vez limpio el perfil con azada, la toma de muestra se realizará con una pala recubierta de material plástico. Cuando el perfil no resulte visible se utilizará una barrena para obtener muestras a profundidades correspondientes al perfil B.

Todo el material empleado es de teflón o similar para evitar contaminaciones. Las muestras se introducen en bolsas de plástico herméticamente cerradas para que conserven la humedad.

#### **3.2.1.2 Preparación de la muestra de suelo**

Se toman por cuarteo diversas porciones de muestra bruta, se mezclan, y se deja secar al aire. Una vez secas se separan de elementos gruesos, se reduce el tamaño de los agregados y se tamizan a través de malla de 2mm. Todos los datos obtenidos están referidos a cantidad de muestra seca.

#### **3.2.2 DETERMINACIÓN DEL pH**

Método oficial nº 1 (MAPA 1994)

Se toman 10 g de suelo, se añaden 25 ml de agua desionizada y se agita durante 30 minutos. Se mide el pH directamente en la suspensión obtenida y el resultado se cataloga como  $\text{pH}_1$ . Se deja reposar durante un día, se filtra el líquido sobrenadante y se mide de nuevo el pH, etiquetándolo como  $\text{pH}_2$ .

#### **3.2.3 DETERMINACIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD**

Se midió en el líquido sobrenadante obtenido para la medida del pH.

#### **3.2.4 DETERMINACIÓN DE MATERIA ORGÁNICA**

Método oficial nº 25 (MAPA 1994)

*Reactivos:*

*Disolución dicromato potásico 1N*

*Ácido sulfúrico 96%*

*Agua desionizada*

*Ácido fosfórico 85%*

*Disolución de Sal de Mohr ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) 0,5N*

*Solución de difenilamina*

La determinación consiste en la oxidación del carbono orgánico que contiene la tierra con un exceso de dicromato potásico en medio fuertemente ácido, valorando el exceso de dicromato con un sal de hierro(II). (Método de Walkley-Black).

Se pesa 1 g de suelo y se oxida con 10 ml de dicromato potásico 1N y 20 ml de ácido sulfúrico concentrado. Se agita la suspensión obtenida y se deja reposar durante 30 minutos. A continuación se enrasa a 100ml con agua destilada.

El color de la disolución debe ser naranja pardusco, si es verde se descarta la muestra por exceso de materia orgánica y se repetirá con 0.5 g de muestra. Si es de color rojo se descartará por tener poca materia orgánica y se repetirá con 2 g de muestra.

Se toman tres alícuotas de 10 ml a las que se les añade 3 ml de ácido fosfórico concentrado (para enmascarar en Fe(III)) y unas gotas de indicador de carbonatos. A continuación se valora con Sal de Mohr hasta viraje de pardo a verde.

El método de Walkley-Black utiliza varios coeficientes empíricos tales como considerar que el 58% del carbono es la materia orgánica fácilmente asimilable y que solo el 77% de la materia orgánica total se oxida durante la reacción:

$$\%M.O. = \%C \cdot (100/58) \cdot (100/77)$$

Además hemos de tener en cuenta que se tomaron alícuotas de 10 ml de un volumen total de 100 ml:

$$\%MO_{TOT} = \left[ (VM)_{dicr} - \frac{1}{6} (VM)_{Fe(II)} \right] \cdot \frac{40.3}{p_{muestra}}$$

### 3.2.5 DETERMINACIÓN DE CARBONATOS

*Reactivos:*

*Ácido sulfúrico 0,25M*

*Indicador de carbonatos*

*Disolución de NaOH 0,5M*

La determinación de carbonatos consiste en una valoración por retroceso en la que se hace reaccionar la muestra con un exceso conocido de ácido sulfúrico y se valora el ácido sobrante con hidróxido sódico.

Se pesa 1 g de suelo, se lleva a un erlenmeyer de 250 ml y se adicionan 25 ml de ácido sulfúrico 0.25M. Se añade agua destilada hasta 150 ml y se lleva a un baño de agua a 90°C durante una hora.

Pasado este tiempo sacamos el erlenmeyer, se deja enfriar y se añaden 0.5 ml de indicador de carbonatos. Se valora con hidróxido sódico 0.5M hasta viraje de rosa a verde. Si en la valoración se gasta un volumen de hidróxido sódico inferior a 5ml se desecha la muestra y se repite el análisis utilizando 0.5g de suelos.

El contenido en carbonatos se asimila al contenido en carbonato cálcico. De forma paralela a la muestra se analiza un blanco utilizando todos los reactivos pero sin muestra, y someténdola a todas las manipulaciones. El contenido en Carbonatos se determina mediante la ecuación:

$$\%CaCO_3_{\text{suelo}} = M_{NaOH} (Vb - V)_{NaOH} (5.0045/P_{\text{muestra}})$$

### 3.2.6 DETERMINACIÓN DE Na, K, Ca y Mg

Método oficial nº 10 (MAPA 1994)

*Reactivos:*

*Disolución de Acetato amónico 1M*

*Disoluciones patrón de Na, K, Ca, Mg de 1000 ppm.*

Se toman 5 g de suelo y se llevan a un erlenmeyer de 250 ml donde se añaden 100 ml de acetato amónico 1M, la mezcla se agita durante 30 minutos, se filtra y se recoge el líquido limpio en frascos de plástico. En esta disolución se determina Na y K por fotometría de llama y Ca y Mg mediante espectrofotometría de absorción atómica.

La determinación se llevó a cabo mediante el método de la línea de calibrado. Se hicieron distintas diluciones del extracto inicial para poder medir todos los cationes.

Las condiciones de la determinación fueron las siguientes:

<u>Catión</u>	<u>Línea principal</u> <u>(nm)</u>	<u>Intensidad de</u> <u>lámpara (nm)</u>	<u>Anchura de</u> <u>rendija (nm)</u>
Na	589.0	----	0,2
K	769.9	----	0,2
Ca	422.7	5	0,5
Mg	285.2	5	0,5

### 3.2.7 DETERMINACIÓN DE LA TEXTURA

Método oficial nº 2(b) (MAPA 1994)

*Reactivos:*

*Agua desionizada*

*Peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) al 30%*

*Etanol*

*Disolución de KMnO<sub>4</sub>*

*Disolución de hexametafosfato sódico: Se preparó a partir de 61.2 g de hexametafosfato sódico llevados a 500 ml disuelto por ultrasonidos.*

Consiste en un proceso de segregación de partículas individuales agrupadas en fracciones. La materia orgánica forma complejos organominerales que mantienen los granos unidos formando agregados. Un tratamiento previo con peróxido de hidrogeno permite la destrucción de la materia orgánica para individualizar las partículas con un mínimo efecto sobre la fracción mineral.

En España debido al abundancia de carbonatos en los suelos, se ha considerado que tiene mayor significado la textura sin su destrucción, ya que su presencia junto a los óxidos de hierro puede dar lugar a la concentración de partículas de menor tamaño, que actúan como un unidad. Según su tamaño se denominan pseudolimos o pseudoarenas. El comportamiento físico de estos suelos corresponde al tamaño real de las partículas por lo que la destrucción de tales unidades para llevar acabo el análisis no parece estar justificada al tener una mayor significación ecológica y agronómica.

Las fracciones más gruesas se determinan por tamizado y dada la cantidad de tierra necesaria para obtener una representatividad estadística no se evalúan en este trabajo. Se trabajara con muestras de suelo tamizadas a 2 mm<sup>2</sup> y secadas al aire.

El procedimiento comprende tres fases:

- Destrucción de la materia orgánica
- Dispersión
- Sedimentación

Para la toma de alícuotas se utiliza la pipeta de Robinson que basada en el principio de vasos comunicante permite extraer la fracción de la suspensión. Teniendo en cuenta la ley de Stokes a temperatura de 20°C y una profundidad de pipeteado de 10 cm se sacan tres alícuotas de la que podemos conocer la granulometría. Las alícuotas serán de 20 ml cada una.

Para la primera alícuota el tiempo de sedimentación corresponde a 46s y contendrá las fracciones de limo fino, limo grueso y arcilla. La segunda alícuota contiene las fracciones de limo fino y arcilla y su tiempo de sedimentación es de 4 min 48s. Finalmente la tercera a las 8 h de sedimentación se corresponderá con la fracción de arcilla. La fracción de arena fina se obtiene restando a los 20 g iniciales de suelo los gramos de cada una de las otras fracciones.

### 3.2.8 CARACTERIZACIÓN DE LAS ARCILLAS POR XRD (DIFRACCIÓN DE RAYOS X)

*Reactivos:*

*Agua desionizada*

*Disolución dispersante: Disolución de 35,7 g de hexametáfosfato Sódico + 7,94 g de Carbonato Sódico en 1 l. de agua.*

*Disolución de Cloruro de Magnesio 1M.*

- Separación de arcillas

Para preparar el agregado orientado de Mg, se parte de 50,00 g de suelo seco y tamizado se trata con 10ml. de disolución dispersante en baño de ultrasonidos, se agita vigorosamente, se coloca en una probeta graduada enrasando a 1l. Y se deja en reposo durante 24 h. Se extrae disolución hasta, aproximadamente, 30 cm de profundidad con ayuda de un sifón y se agrega cloruro magnésico 1 M y se calienta la mezcla para conseguir la floculación de las arcillas.

Se separa por decantación inicialmente y centrifugación posterior la fase sólida, las arcillas, que posteriormente se mete en la estufa hasta sequedad.

La arcilla así obtenida se muele en mortero de ágata.

- Preparación de la disolución arcilla – agua

Se toman 0,4g de la arcilla molida y se tratan, en baño de ultrasonidos, con agua destilada primero y 10 ml de  $MgCl_2$  1M después de agitación se centrifuga decantando el líquido sobrenadante.

La fase sólida se lava hasta que el líquido sobrenadante obtenido tras la centrifugación, no muestre reactividad con nitrato de plata.

Alcanzado este punto, se agregan 8 ml de agua destilada, se introduce 15 minutos en el baño de ultrasonidos, se agita durante otros 5 min, y se coloca la muestra, que se trata de una disolución homogénea de agua-arcilla, en sus respectivos portas, correspondientemente etiquetados, dejándose secar al aire. Estos portas son los que se caracterizan por XRD.

- Caracterización por XRD

Las condiciones de trabajo utilizadas en la determinación son:

Radiación  $K_{\alpha}$  (Cu)=1,54Å

40 Kv

30mA

Rendija de divergencia de 1°

Rendija de recepción 0,1

Velocidad de exploración de 1°/min.

Intervalo de exploración 2-39° ( $2\theta$ ) para el agregado orientado y 2-60° ( $2\theta$ ) para la roca total

Las arcillas presentan reflexiones características, dentro de unas horquillas, que permite su total caracterización. Sin embargo, en ocasiones, diferentes tipos de arcillas pueden tener señal en la misma zona del difractograma, de forma que es necesario realizar un tratamiento que será diferente en función del tipo de arcilla presentes en el difractograma inicial.

Estos tratamientos son:

*Tratamiento con Etilén-Glicol:* se lleva a cabo en desecador de vidrio, del que se sustituye la sustancia secante por etilén-glicol. Colocados los portas correspondientes sobre la rejilla del mismo se introducen en una estufa durante 24 h a una temperatura de 60°C, tras lo que se vuelve a someter a difracción de rayos X.

*Tratamiento Térmico:* Se mantienen a 450°C durante 5 h. los portas con las arcillas, tras lo cual se procederá a un nuevo análisis de Rayos X.

- **Caracterización de arcillas**

La etapa básica para la identificación de los minerales de la arcilla por difracción de Rayos X es la observación de las reflexiones basales en el diagrama de difracción del Agregado Orientado (Nemecz, 1981)

Las reflexiones basales para los diferentes minerales están tabuladas (tabla 3.1 y tabla3.2)

*Tabla 3.1: Reflexiones basales de distintos minerales*

<b>D 060(Å)</b>	<b>mineral</b>
1,48-1,49	Canditas
1,52-1,56	Septocloritas
1,49	Pirofilita
1,52	Talco
1,50-1,52	Mica dioctaédrica
1,53-1,54	Mica trioctaédrica
1,49-1,50	Illita dioctaédrica
1,50	Illita trioctaédrica
	Haolisita
	Paligorskita
1,49-1,52	Esmectita dioctaédrica
1,53-1,54	Esmectita trioctaédrica
1,51	Clorita dioctaédrica
1,53-1,54	Clorita trioctaédrica
1,50	Vermiculita dioctaédrica
1,53	Vermiculita trioctaédrica
	Sepiolita
	Intersitificados

*Tabla 3.2: Variación de la reflexión 001 en minerales de arcilla sometidos a tratamiento con etilénglicol y tratamiento térmico*

AO	AO+ EG	AO + 400°C TT	AO+ 550°C TT	Mineral o grupo
>12 y en general <15	17	10	10	Esmectita
	Cambia a espaciados a 17 y 14 Å	Cambia a espaciados 10	Posible aumento de la intensidad	Interstificado esmectita-clorita
		10	10	Interstificado esmectita-illita
	14	14	14 posible aumento de la intensidad	Clorita
		10-14	10	Vermiculita
	18	14	14 posible aumento de la intensidad	Clorita hinchable
	12	12 o puede desaparecer	--	Sepiolita
>10 y <12	Cambia a espaciado mayor	10	10	Interstificado illita-esmectita
	10,5	10,5 o puede desaparecer	--	Paligorskita
10	10	10	10	Illita
9,3	9,3	9,3	9,3	Talco
9	9	9	9	Clinoptilolita *
7,1	7,1	7,1	Desaparece	Caolinita y clorita
		Desaparece	--	Phillipsita *
5	5	5	5	Illita
4,7	4,7	4,7	Desaparece	Clorita
			4,7	Talco
3,58 **	3,58	3,58	Desaparece	Caolinita
3,54 **	3,54	3,54	desaparece	clorita

\*→se tratan de zeolitas, que se incluyen porque suelen acompañar a minerales de la arcilla, y sus reflexiones pueden conducir a error.

\*\*→ pueden resolverse en una sola.

### 3.2.9 DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO TOTAL DE LOS METALES PESADOS

Norma USEPA 3051

Método validado con suelo patrón: PPS-46. Lot. No 249. Priority Pollutn T/ CLP Inorganic Soils.

- Digestión por microondas

*Reactivos:*

*Agua desionizada*  
*Ácido nítrico 65%.*

La digestión por microondas permite preparar la muestra para el análisis multielemental por ICP y GFAA siguiendo la norma EPA 3051.

Se pesa una cantidad de muestra entre 0.4 y 0.5 g en un vaso de teflón de alta presión donde se añaden 10 ml de ácido nítrico para análisis 65%.

Si la reacción es fuerte se deja que repose un tiempo antes de cerrar el reactor. Una vez listos los reactores se colocan en el rotor, uno de ellos llevará una sonda de temperatura que permitirá controlar la temperatura. Las condiciones que marca la norma son 700W de potencia, 10 minutos y 175°C que deben ser alcanzados antes de 5.5 minutos y mantenerse durante el tiempo restante.

Después de finalizada la digestión se deja enfriar durante una hora. Abrimos los reactores y filtramos el contenido enrasando a 25 ml. La muestra esta lista para el análisis. Los reactores se limpian usando 5 ml de ácido nítrico al 60% en las mismas condiciones.

- Determinación del contenido total

*Reactivos:*

*Agua desionizada*  
*Disoluciones patrón de Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, Sn, Zn, As, Cd*

Del extracto obtenido por la digestión de microondas se midieron los siguientes metales: cobre, cobalto, cinc, níquel, plomo, estaño, antimonio, cromo, cadmio por ICP y arsénico por GFAA.

Las longitudes de onda de medida cada metal fueron las siguientes:

<b>metal</b>	Co	Cr	Cu	Ni	Pb
<b><math>\lambda</math> (nm)</b>	228.616	267.716	324.754	231.604	220.353
<b>metal</b>	Sb	Sn	Zn	As	Cd
<b><math>\lambda</math> (nm)</b>	206.833	189.989	213.856	193.7	228.8

### 3.2.10 DETERMINACIÓN DE CINCO, CADMIO, PLOMO, COBRE, NIQUEL, COBALTO, CROMO (NIVELES EXTRAÍBLES CON HAcO 0,5M)

*Reactivos:*

*Agua desionizada*

*Disolución de HAcO 0,5M*

*Disolución de NaAcO 1M*

*Nitrógeno 48*

*Disolución patrón compuesto Zn, Pb, Cd y Cu*

*Disolución patrón compuesto Ni y Co 2ppm en cada uno*

*Disolución patrón en Zn*

*Disolución patrón de Cr*

*Dimetilglioxima*

*NH<sub>3</sub> conc.*

*Disolución de NH<sub>3</sub> al 25%*

- Extracción con HAcO 0,5 M

La extracción con ácido acético 0,5M se realiza añadiendo a 5 g de suelo seco, 50ml de disolución de HAcO 0,5M. Se mantiene durante 5 minutos en agitación y se filtra hasta obtener un líquido, se enrasa hasta 50 ml y se guarda en un frasco debidamente etiquetado.

- Optimización de las condiciones de extracción

En este apartado se pretende determinar la relación óptima entre la cantidad de suelo a extraer y el volumen de extractante utilizado, en nuestro caso ácido acético 0,5N. Para ello se preparan una serie de disoluciones con cantidades variables de suelo seco, a las que se añaden 25 ml de ácido acético 0,5N.

Las relaciones suelo /extractante utilizadas son:

- Relación 1: 2,5 (10 g de suelo)
- Relación 1: 5 (5 g de suelo)
- Relación 1: 6 (4,165 g de suelo)
- Relación 1: 7,5 (3,333 g de suelo)
- Relación 1: 9 (2,778 g de suelo)
- Relación 1: 10 (2,5 g de suelo)
- Relación 1: 25 (1 g de suelo)

Después de un tiempo de agitación de cinco minutos, se filtra hasta obtener un líquido claro y se enrasa a 50 ml con HAcO 0,5 N.

- Optimización del tiempo de extracción

Para la optimización del tiempo de extracción el método seguido fue el siguiente:

Se preparan cuatro disoluciones formadas por cinco gramos de tierra seca a los que añadimos 25 ml de HAcO 0,5M. Análogamente se preparan 4 disoluciones con la misma cantidad de tierra pero en este caso se añaden 25 ml de un medio tampón HAcO/NaAcO. Estas disoluciones las sometemos a distintos tiempos de extracción: 5, 10, 20 y 30 minutos. Una vez agitadas se filtran sucesivamente hasta obtener un líquido claro y se enrasan a 100 ml con agua destilada. Se determinan los metales pesados mediante la técnica descrita para cada uno de ellos.

- **Determinación de Zn, Cd, Pb, Cu por VRA**

La determinación de estos cationes se realizó mediante voltamperometría de redisolución anódica. Se lleva a la celda polarográfica, 20ml del extracto obtenido con el ácido acético 0,5M, se añaden 5ml de NaAcO 1M, se desoxigena durante 10 minutos con nitrógeno 48 y se registra el voltamperograma en las condiciones de medida establecidas. Se adicionan sobre la misma disolución cantidades crecientes de patrón mixto, desoxigenado y registrando el polarograma después de cada adición.

Las condiciones de medida establecidas son:

- Potencial de deposición: -1,2V
- Tiempo de desoxigenación entre adiciones: 30s
- Tiempo de deposición:
- Con agitación: 90s
- En reposo: 30s
- Intervalo de potencial de barrido: 2V
- Intervalo entre impulsos: 200ms
- Duración del impulso: 60ms
- Velocidad de barrido de potencial: 5mV/s
- Detección de la señal: PDI
- Impulso de potencial en la redisolución: + 50mV
- Presión del nitrógeno 1atm.

En la determinación se ha utilizado el método de adiciones patrón, MAP, ya que en este caso partimos de una sustancia de matriz compleja y de difícil reproducción. Se añaden volúmenes conocidos de una disolución patrón a la muestra problema de forma que el volumen total apenas varía durante la determinación. La matriz analítica no cambia y su efecto queda compensado.

Los límites de detección obtenidos para cada metal analizado, calculados como la señal correspondiente al blanco más tres veces su desviación estándar son los siguientes:

Límite de detección ( $\mu\text{g} / \text{l}$ )	Zn	Cd	Pb	Cu
	0.0596	0.0672	0.0659	3.11

- Determinación de Zn por Polarografía Diferencial de Impulsos (PDI)

Cuando la muestra de suelo presenta una elevada concentración de Zn, su determinación se realiza utilizando polarografía diferencial de impulsos. El procedimiento es idéntico al descrito anteriormente: Se lleva a la celda polarográfica 20ml del extracto obtenido con el ácido acético 0,5M, se añaden 5ml de NaAcO 1M, se desoxigena durante 10 minutos con nitrógeno 48 y se registra el polarograma. En este caso las adiciones corresponden a disolución patrón de cinc. Las condiciones de medida utilizadas en este caso son:

- Potencial inicial: -0,8V
- Intervalo de potencial de barrido: -2V
- Tiempo de gota (tdrop): 0,4s
- mm/ tdrop: 1
- Impulso de potencial: -50mV
- Presión de nitrógeno: 1atm.

En este caso también se ha utilizado el método de adiciones patrón para llevar a cabo la determinación.

El límite de detección obtenido para el cinc por PDI es 9,38  $\mu\text{g}/\text{l}$

- Determinación de Ni y Co

La determinación se realiza utilizando voltamperometría de redisolución catódica. En la celda polarográfica se ponen 20ml del extracto acético de la muestra correspondiente, 0,5 ml de dimetilglioxima y 1 - 1,5 ml de  $\text{NH}_3$  hasta obtener un pH próximo a 9. Se desoxigena la disolución durante 10 minutos con nitrógeno 48 y se registra el polarograma correspondiente. Se utiliza el método de adiciones patrón, con el fin de eliminar las posibles interferencias de la matriz, ya que el suelo posee una matriz compleja, utilizando un patrón mixto de Ni y Co.

Las condiciones de medida son:

- Potencial de deposición: -0,6V
- Tiempo de desoxigenación entre adiciones: 30s
- Tiempo de deposición:
  - con agitación: 90s

- en reposo: 30s
- Intervalo de potencial de barrido: -2V
- Velocidad de barrido de p
- Potencial: 5mV/s
- Detección de la señal: PDI
- Impulso de potencial en la redisolución: -50V
- Presión del nitrógeno 1atm.

Los límites de detección obtenidos mediante esta técnica son:

Níquel: 1,86  $\mu\text{g/l}$

Cobalto: 0,36  $\mu\text{g/l}$

- **Determinación de Cr**

Para la determinación de Cr se utilizó la técnica de Polarografía Diferencial de Impulsos. Se toman 20ml. de extracto acético y se llevan a pH 8,5 con disolución de amoníaco al 25%. Se anota el volumen y se determina el Cr por PDI utilizando la técnica de adiciones patrón.

Las condiciones de medida utilizadas son:

- Potencial inicial: 0V
- Intervalo de potencial de barrido: -2V
- Velocidad de barrido: 5mV/s
- Tiempo de gota (tdrop): 0,6s
- mm/ tdrop: 1
- Impulso de potencial superpuesto: -30mV
- Presión de nitrógeno: 1atm.
- Límite de detección obtenido para el cromo: 17 $\mu\text{g/l}$

### **3.2.11 ESPECIACIÓN DE METALES PESADOS. PROCEDIMIENTO DE EXTRACCIÓN SECUENCIAL. MÉTODO TESSIER MODIFICADO. (Tessier y col., 1979)**

#### **3.2.11.1 Selección de la zona de estudio**

La especiación de los metales pesados se realizó sobre las muestras que proporcionan niveles mas altos de los metales pesados en las medidas realizadas sobre los extractos en ácido HAcO 0,5M. La selección de la zona de muestreo se realiza a partir de los resultados obtenidos después del tratamiento estadístico de los datos.

### 3.2.11.2 Extracción secuencial

Siguiendo el esquema definido por Tessier y col. se distinguen 5 fracciones:

- Fracción intercambiable
- Fracción unida a Carbonatos
- Fracción unida a óxidos de hierro y manganeso
- Fracción unida a materia orgánica
- Fracción residual

#### **Fracción intercambiable**

*Reactivos:*

*Agua desionizada*

*Disolución de  $MgCl_2$  1M*

*Agua desionizada*

Se trata 1 gramo de muestra seca con 8ml de disolución de  $MgCl_2$  1M (pH 7) durante 1 hora a temperatura ambiente con agitación continua. Se centrifuga y el líquido sobrenadante se filtra. Se lava el residuo con agua destilada y se incorpora al filtrado. La disolución se enrasa en matraz aforado hasta un volumen de 100ml con agua destilada y se etiqueta como extracto 1.

#### **Fracción unida a carbonatos**

*Reactivos:*

*Agua desionizada*

*Disolución de  $NaAcO$  1M*

*Ácido acético comercial*

El residuo sólido resultante de la extracción anterior se trata con 8 ml de disolución de  $NaAcO$  1M ajustado a pH =5 con HOAc. Se agita la mezcla durante 5 horas a temperatura ambiente, se centrifuga y se filtra. El residuo se lava con agua destilada incorporando las aguas de lavado a la disolución anterior. La disolución anterior se diluye a 100ml. con agua destilada y se etiqueta como extracto 2.

#### **Fracción unida a óxidos de hierro y manganeso**

*Reactivos:*

*Agua desionizada*

*Disolución de  $NH_2OH.HCl$  0,04M al 25% v/v con  $HAcO$*

El residuo insoluble de la etapa anterior, se trata con 20 ml de  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  0,04M al 25% v/v con  $\text{HAcO}$ . Se calienta la mezcla a  $96^\circ\text{C}$  y se mantiene a esa temperatura durante 6 horas con agitación intermitente. Se centrifuga, se filtra y se lava el residuo, incorporando las aguas de lavado a la disolución anterior. La disolución se diluye a 100ml. con agua destilada y se etiqueta como extracto 3.

### **Fracción unida a materia orgánica**

*Reactivos:*

*Agua desionizada*

*Ácido nítrico comercial*

*Peróxido de hidrógeno al 30% y pH 2 con  $\text{HNO}_3$*

*Disolución de acetato amónico 3,2M en  $\text{HNO}_3$  al 20%*

Al residuo sólido procedente de la etapa anterior se le trata con 3ml de  $\text{HNO}_3$  y 5 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (al 30% y  $\text{pH} = 2$  con  $\text{HNO}_3$ ). La mezcla se calienta hasta  $85^\circ\text{C}$  y se mantiene durante horas a esa temperatura con agitación ocasional. Se añaden 3ml mas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y se mantiene 3 horas a  $85^\circ\text{C}$  con agitación intermitente. Se enfría la mezcla y se añade 5ml de disolución de  $\text{NH}_4\text{AcO}$  3,2M en  $\text{HNO}_3$  al 20% se diluye hasta 20ml con agua destilada y se mantiene 30 minutos en agitación continua. Se centrifuga, se filtra y se lava el residuo, incorporando las aguas de lavado a la disolución anterior. La disolución se diluye a 100ml. con agua destilada y se etiqueta como extracto 4.

### **Fracción residual**

*Reactivos:*

*Agua desionizada*

*Ácido nítrico comercial*

*Disolución  $\text{HAcO}/\text{NaAcO}$  de pH 4,5*

El residuo sólido resultante de la extracción anterior se trata con 10ml de  $\text{HNO}_3$  concentrado hasta sequedad. Se recoge con 25ml de tampón  $\text{HAcO}/\text{NaAcO}$  (pH 4,5), se filtra y se diluye hasta 100ml con agua destilada. La disolución así resultante se etiqueta como extracto 5.

#### **3.2.11.3 Determinación de las concentraciones de los metales pesados en cada fracción**

Los métodos utilizados para la determinación de los metales pesados son los mismos que los descritos en el apartado 3.2.8 tanto para Zn, Cd, Cu, Pb como para Ni y Co. Las condiciones de medida también son las mismas. En las determinaciones, se ha utilizado de nuevo el método de adiciones patrón para la determinación de los niveles presentes en todos los extractos.

### 3.3 METODOS ESTADÍSTICOS UTILIZADOS

#### 3.3.1 ANÁLISIS ESTADÍSTICO UNIVARIANTE

Se han caracterizado las poblaciones de datos obtenidos para cada una de las variables determinadas, mediante medidas de tendencia central, variabilidad y descriptiva de la distribución del conjunto de datos. En concreto se determina:

- N° de datos
- Media
- Mediana
- Desviación estándar
- Desviación estándar de la media
- Valor mínimo
- Valor máximo
- Gráfico Box-plot
- Histograma
- Gráfico de normalidad de la distribución
- Diagrama de probabilidad
- Test de normalidad de Kolmogorov-Smirnov
- La determinación se ha realizado con el programa estadístico Minitab

#### 3.3.2 ANÁLISIS DE VARIANZA

Con el fin de comprobar la homogeneidad de la zona estudiada con respecto al contenido en metales pesados extraíbles en HAcO 0,5M, se ha realizado un análisis de varianza (ANOVA) de dos vías. Esta técnica estadística estudia el efecto producido por la variación de dos parámetros, para comprobar su significación estadística. En nuestro caso, uno de los parámetros es la distribución de los metales y otro el procedimiento analítico utilizado en su determinación.

El ANOVA realizado consta de las siguientes etapas:

Preparación de las muestras compuestas (Composite samples):

Partiendo de las 134 muestras tomadas inicialmente y una vez tamizadas y secadas al aire, se han preparado un total de ocho muestras sintéticas, cada una de las cuales se obtiene mezclando cantidades iguales, 10g, de 16 o 17 "muestras secas".

Las 16 o 17 muestras constituyentes de una compuesta, se eligieron aleatoriamente, mediante el empleo de una tabla de números aleatorios, de manera que cada una de ellas aparezcan una sola vez, pero tengan la misma probabilidad de aparecer en una u otra muestra sintética.

Estas muestras compuestas serán, por tanto, igualmente representativas de la zona objeto de estudio.

Extracción por Quintuplicado: Cada una de las 8 muestras se somete al proceso de extracción con HAcO 0,5M siendo el orden de análisis aleatorio.

Determinación de los metales pesados: La determinación se realiza siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3.2.8. El orden seguido en el análisis fue, de nuevo, aleatorio.

Aplicación del ANOVA de dos vías: Utilizando un programa estadístico se realiza un ANOVA de dos vías a los datos obtenidos en el apartado anterior para los contenidos correspondientes a cada metal pesado estudiado. Los resultados se recogen en forma de tabla (tabla 3.3)

*Tabla 3.3: Cálculos en ANOVA de dos vías*

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Varianza
Entre tratamientos (Entre muestras)	$\sum_{j=1}^c T_{.j}^2 / r - T^2 / N$	c-1	Suma de cuadrados/g.l.
Entre bloques (Dentro de muestras)	$\sum_{i=1}^r T_i^2 / c - T^2 / N$	r-1	Suma de cuadrados/g.l.
Residual	Por diferencia	Por diferencia	
Total	$\sum_i \sum_j x_{ij}^2 - T^2 / N$	N-1	

Se realizan las comparaciones de varianzas correspondientes y se determina el cumplimiento o no, de la hipótesis nula establecida en cada caso.

### 3.3.3 PRUEBAS DE SIGNIFICACIÓN DE MUESTRAS APAREADAS

Son contrastes de hipótesis empleados para comparar dos a dos muestras y determinar si existen diferencias significativas entre ellas o ambas representan a la misma población.

La prueba de significación aplicada dependerá de si las poblaciones que se comparan siguen una distribución normal o no.

Si las poblaciones corresponden a una distribución normal se aplica una prueba t por parejas y cuando no lo sean se utilizará un método no paramétrico, el test de Wilcoxon.

### 3.3.4 ANÁLISIS ESTADÍSTICO MULTIVARIANTE

#### 3.3.4.1 Análisis de Componentes Principales (ACP)

El análisis en componentes principales, ACP (Hopke, 1983; Mengle, 1991 y Wenning, 1994), es un procedimiento matemático que permite extraer gran cantidad de información, a veces no aparente a primera vista, de una serie de datos relativos a diversas muestras u objetos. Dichos resultados experimentales pueden presentarse en forma de matriz, en la cual cada fila corresponde a un objeto (muestra de suelo) y cada columna a una variable o magnitud analítica (pH, conductividad, concentración en determinado metal etc.).

Es de utilidad cuando el volumen de datos de que se dispone dificulta el reconocimiento de pautas. El ACP es una técnica para reducir el número de datos cuando está presente la correlación. Se trata por tanto de encontrar componentes principales que sean combinación lineal de las variables originales que describen cada muestra. Los coeficientes de la combinación lineal, se eligen de manera que las nuevas variables, no se encuentren correlacionadas unas con otras.

Las variables pueden ser de diverso origen desde el punto de vista químico-analítico, en nuestro caso, son los parámetros físico-químicos analizados en las muestras de suelo. Es fundamental que todas las variables signifiquen lo mismo para todos los objetos estudiados. Existen ocasiones en que las magnitudes de las variables son muy diferentes entre sí, por lo que se suele proceder a su *normalización* con el fin de que todas contribuyan por igual a la caracterización. En nuestro caso, los datos fueron normalizados por el procedimiento de autoescalado (a media cero y varianza unidad), que consiste en transformar cada variable restándole su media y dividiendo por su desviación típica o estándar. El autoescalado elimina cualquier peso indeseado debido a la diferencia en magnitud de las variables o de los objetos, esto hace que la matriz de covarianza sea idéntica a la matriz de correlación.

Las nuevas variables se obtienen diagonalizando la matriz de correlación y reciben el nombre de variables latentes, factores o componentes principales.

La tabla de datos cuya información se quiere extraer por ACP es una matriz **Y** de  $n \times p$  dimensiones, obtenida midiendo los valores de unas variables sobre unos objetos. Se subdivide la variación (o varianza) existente en **Y** en una parte **B** atribuible a las variables, una parte **U** atribuible a los objetos, y una parte **E** de naturaleza aleatoria que contendrá el ruido o información no significativa.

Los componentes de **B** reciben el nombre de cargas o "*loadings*", y los componentes de **U**, factores o "*scores*".

Existen soluciones muy diferentes que pueden satisfacer la ecuación matricial interesando sólo aquella que cumpla los siguientes requisitos:

1. Deben explicar la mayor parte de la varianza de la tabla original.
2. Las nuevas variables latentes deben ser ortogonales
3. El número de factores **F** debe ser tan pequeño como sea posible.

Los valores propios (*eigenvalues*) de los componentes principales representan el porcentaje de varianza que puede explicar el componente principal, mientras que las cargas de los factores (*loadings*) son coeficientes que expresan la contribución de las variables originales al componente principal. Se han seleccionado únicamente valores propios superior a la unidad, lo que implica que explican una información mayor que una variable original cualquiera.

Una rotación de los ejes o componentes principales permite obtener unas nuevas variables que expliquen un mayor porcentaje de varianza de los datos experimentales. Se ha elegido la rotación Varimax, que consiste en disminuir contribución de las variables que contribuyen poco, aumentando simultáneamente las que contribuyen más. Mediante la aplicación de la rotación se obtienen una serie de valores y factores de significado totalmente paralelo a los anteriores valores propios y factores (sin rotar). La representación gráfica de los nuevos valores de los componentes en las muestras sobre los dos o tres primeros factores rotados permite visualizar la presencia de grupos de objetos.

#### **3.3.4.2 Análisis Cluster**

Los métodos cluster son un tipo procedimientos de reconocimiento de pautas no supervisado cuyo objetivo es formar una serie de grupos de objetos que sean similares entre sí. La similitud entre objetos se mide por medio de la distancia euclídea.

El cluster aglomerativo jerárquico basado en el método de complete linkage (vecino más lejano), fue aplicado tanto a los datos originales como a los normalizados, utilizando distancias euclídeas.

#### **3.3.4.3 Análisis Discriminante Lineal (Miller y Miller, 2000)**

Es un método de reconocimiento de pautas supervisado. El punto de partida es encontrar una función discriminante lineal que sea una combinación lineal de las variables originales. Los coeficientes se eligen de forma que los objetos del mismo grupo tengan valores similares de Y y los objetos en grupos diferentes tengan valores muy diferentes de Y. De este modo la función discriminante lineal es un medio de discriminación entre grupos.

Este método nos permitirá comprobar si los resultados obtenidos en el análisis cluster (método de reconocimiento de pautas no supervisado) coinciden con los obtenidos por este método.

El ACP, el análisis cluster y el análisis discriminante, se han realizado utilizando los paquetes estadísticos SYSTAT 7. 0, STATGRAPHICS 5.1 y MINITAB W32.

BIBLIOTECA VIRTUAL



**RESULTADOS  
Y  
DISCUSIÓN**

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Este capítulo se ha estructurado en dos apartados claramente diferenciados en función de los objetivos perseguidos en cada uno de ellos.

### 4.1 CONTENIDO BIODISPONIBLE DE METALES PESADOS EN SUELOS DE MEDINA DEL CAMPO (VALLADOLID).

En este estudio pretendemos determinar los contenidos biodisponibles en suelos próximos a una planta industrial, establecer si los niveles encontrados corresponden a un origen natural o bien antropogénico y profundizar en el conocimiento de la movilidad de dichos metales a través de esquemas de extracción secuencial.

#### 4.1.1 MUESTREO

El muestreo correspondiente al estudio sobre contaminación se ha llevado a cabo según el método descrito en el apartado 3.2.1 correspondiente al capítulo Materiales y Métodos. Se trata de un muestreo en horizontal tomando como base una retícula de 40 Km<sup>2</sup> en cuyo interior se sitúa la fábrica. Como se observa en la figura 4.1.1 la fábrica está situada en el casco urbano de la localidad.

*Fig. 4.1.1: Medina del Campo: Vista aérea*



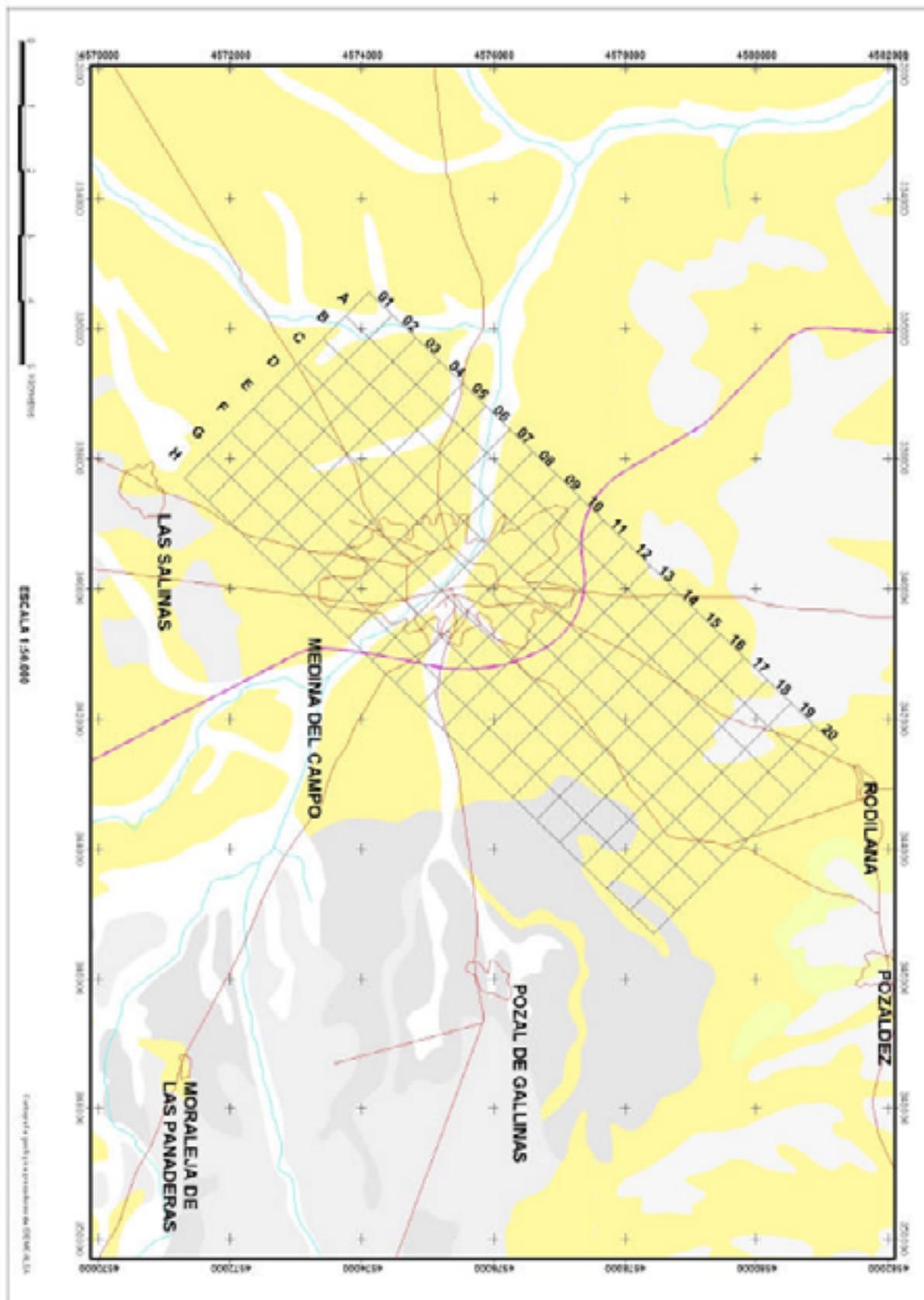
Las muestras se han codificado para facilitar su identificación. El código utilizado está formado por una letra (A, B, C, D, E, F, G, y H), que indica su posición en el eje X de la cuadrícula y dos dígitos, (03,04,.....20) que indican la posición relativa en el eje Y.

Por razones obvias, no se han tomado las muestras E07, E08, F07, y F08 correspondientes a zona urbana y tampoco las muestras G18, G19, G20, H18, H19 y H20 de difícil acceso y de menor relevancia por estar situadas en una zona muy alejada de la industria.

En total se han muestreado 134 puntos cuya codificación, situación y fecha de muestreo están especificados en la tabla A.1.1 de Anexos

En la figura 4.1.2., está representada la cuadrícula de referencia sobre la que se localizan los puntos de muestreo.

Fig. 4.1.2: Localización de unidades muestradas: Determinación metales biodisponibles



#### **4.1.2 ESTUDIO DE LA HOMOGENEIDAD DEL ÁREA DE ESTUDIO: ANÁLISIS DE VARIANZA**

La aplicación del ANOVA tiene por objeto comprobar la homogeneidad o no del área estudiada con respecto al contenido en metales pesados. Teniendo en cuenta que dichos contenidos se obtienen mediante métodos analíticos experimentales sujetos a incertidumbre, la variación total existente en los mismos, entendida como su varianza con respecto a un valor medio, se puede dividir en diversas contribuciones: la debida a la propia distribución, la de los procesos analíticos y un resto aleatorio. De los valores relativos de cada contribución pueden extraerse valiosas conclusiones.

El **ANOVA de dos vías** permite estudiar el efecto producido por la variación de dos parámetros, distribución de los metales y procedimiento analítico utilizado en su determinación, y comprobar su significación estadística. Demostraremos así, si existen o no diferencias significativas en los niveles de concentración de los metales cobre, plomo, cinc, cadmio, níquel y cobalto en la zona objeto de estudio mediante el método de análisis elegido para tal fin.

En el diseño del trabajo podemos diferenciar los siguientes apartados:

- Preparación de las muestras compuestas
- Determinación de los niveles de metales pesados.
- Tratamiento estadístico de los datos
- Análisis de varianza
- Pruebas de significación
- Conclusiones

##### **4.1.2.1 Preparación de las muestras compuestas (composite samples)**

Partiendo de las 134 muestras tomadas inicialmente y una vez tamizadas y secadas al aire, se han preparado un total de ocho muestras compuestas, cada una de las cuales se obtiene mezclando cantidades iguales, 10g de 16 o 17 "muestras secas".

Las 16 o 17 muestras constituyentes de una compuesta, se eligieron aleatoriamente, mediante el empleo de una tabla de números aleatorios, de manera que cada una de ellas aparezca una sola vez, pero tengan la misma probabilidad de aparecer en una u otra muestra sintética.

Estas muestras compuestas serán, por tanto, igualmente representativas de la zona objeto de estudio.

La constitución de cada una de las muestras compuestas figura en la tabla 4.1.1.

Tabla 4.1.1: Composición de las muestras compuestas

MUESTRA COMPUESTA	MUESTRAS SECAS MEZCLADAS					
1	A-09	D-09	E-04	C-09	F-04	B-18
	A-04	E-16	E-05	B-03	C-10	C-16
	D-14	H-16	B-16	D-08		
2	D-05	D-04	B-06	F-10	F-15	A-14
	D-07	A-11	F-17	G-07	B-14	E-09
	C-13	E-10	F-13	A-18		
3	G-03	F-18	H-15	F-11	B-11	H-10
	C-18	G-13	A-07	E-06	F-19	H-07
	B-20	H-17	E-17	A-17	G-16	
4	A-15	B-19	C-20	A-12	E-13	G-06
	A-16	E-14	F-20	E-11	C-07	H-05
	G-08	B-05	G-04	D-10	A-19	
5	H-04	H-08	H-11	F-14	G-12	G-15
	A-20	E-15	H-14	C-05	C-04	H-03
	F-12	E-18	A-08	A-05	A-05	
6	G-17	C-15	D-20	B-15	G-14	E-19
	F-16	C-17	D-17	B-12	B-10	D-19
	F-09	A-06	B-08	A-03	D-16	
7	D-18	C-06	D-06	C-11	F-03	D-12
	C-14	B-17	G-09	G-11	G-05	A-13
	E-03	D-15	C-03	C-12	C-08	
8	H-06	H-13	B-13	B-09	D-13	E-12
	F-05	C-19	F-20	D-03	F-06	H-12
	H-09	B-07	G-10	A-10	B-04	

#### 4.1.2.2 Determinación de los niveles de metales pesados

##### 4.1.2.2.1 Optimización de las condiciones de extracción

Se ha optimizado tanto la relación cantidad de suelo-volumen de reactivo extractante utilizado, como el tiempo de extracción, tomando en ambos casos como referencia los contenidos en plomo.

- **Optimización de la cantidad de suelo:**

Se han realizado las medidas para distintas relaciones cantidad de suelo/ Volumen de extractante empleado. Los resultados obtenidos, tabla 4.1.2, muestran que la relación suelo-extractante óptima es 5 gramos de suelo en 25 ml de reactivo extractante.

*Tabla 4.1.2: Altura del pico de Pb en función de la cantidad de suelo*

<b>Relación</b> g suelo /V <sub>extract</sub>	1:25	1:10	1:7,5	1:6	1:5	1:2,5
<b>h<sub>pico</sub> (mm)</b>	17	26	27	24	34	27

- **Optimización tiempo de extracción**

En la tabla 4.1.3 se muestran los resultados obtenidos en la optimización del tiempo de extracción. En todos los casos se ha tomado como relación suelo / volumen la relación óptima establecida anteriormente y se ha variado el tiempo de extracción en agitación constante.

*Tabla 4.1.3: Pb (mg/Kg) para distintos tiempos de extracción*

<b>Tiempo (min)</b>	5	10	20	30
<b>HAcO/NaAcO</b>	0,034	0,030	0,036	0,034
<b>HAcO</b>	0,15	0,014	0,016	0,017

A la vista de los resultados obtenidos, el tiempo de extracción seleccionado es de 5 minutos.

##### 4.1.2.2.2 Niveles analíticos de los metales pesados en las “muestras compuestas”

Cada muestra sintética se extrae con ácido acético 0,5 M por quintuplicado siendo el orden del análisis aleatorio. Las determinaciones se han realizado utilizando el método de adiciones patrón y en aquellos casos en los que ha sido necesario se ha diluido la muestra.

En la tabla 4.1.4 se presentan los resultados experimentales obtenidos para los distintos metales pesados estudiados.

Tabla 4.1.4: Concentración de metales pesados en muestras compuestas

Muestra Sintética	Extracción	Zn (mg/Kg)	Pb (mg/Kg)	Cd (mg/Kg)	Cu (mg/Kg)	Ni (mg/Kg)	Co (mg/Kg)
1	A	5.08	0.62	0.07	0.11	0.03	0.02
	B	5.84	0.66	0.08	0.05	0.03	0.01
	C	4.56	0.79	0.02	0.11	0.02	n.d.
	D	4.01	0.41	0.21	0.09	0.02	n.d.
	E	4.00	0.44	0.05	0.03	0.01	n.d.
2	A	8.29	2.31	0.06	0.1	0.13	0.02
	B	7.40	0.44	0.14	0.24	0.10	0.01
	C	8.07	1.95	0.12	0.26	0.14	n.d.
	D	8.95	2.81	0.09	0.30	0.04	n.d.
	E	4.65	1.41	0.05	0.25	0.15	0.01
3	A	1.41	0.30	0.16	0.01	0.04	0.02
	B	1.08	0.31	0.26	0.03	0.03	0.01
	C	2.15	0.37	0.05	0.01	0.01	0.01
	D	0.98	0.49	0.01	0.05	0.05	0.03
	E	1.25	0.58	0.05	0.03	0.02	n.d.
4	A	2.03	1.53	0.11	0.03	0.07	0.02
	B	2.41	2.08	0.09	0.04	0.03	n.d.
	C	1.53	1.37	0.22	0.03	0.16	0.04
	D	1.84	1.60	0.16	0.04	0.01	0.01
	E	1.41	1.06	0.34	0.01	0.03	0.01
5	A	1.56	0.54	0.12	0.02	0.02	n.d.
	B	1.60	0.36	0.04	n.d.	0.01	0.01
	C	1.31	0.27	0.06	0.02	n.d.	n.d.
	D	2.25	0.60	0.02	0.01	0.01	n.d.
	E	1.87	0.43	0.03	n.d.	0.04	0.02
6	A	62.31	1.59	0.30	0.07	0.07	n.d.
	B	49.52	1.48	0.01	0.05	0.28	0.02
	C	67.31	1.53	0.24	0.06	0.17	0.01
	D	50.51	1.24	0.24	0.05	0.30	0.02
	E	58.57	1.33	0.10	0.04	0.12	n.d.
7	A	2.22	0.47	0.11	0.07	0.01	0.01
	B	1.00	0.46	0.15	0.04	0.19	n.d.
	C	2.65	0.49	0.04	0.08	0.07	0.01
	D	2.65	0.55	0.02	0.08	0.02	n.d.
	E	2.25	1.04	0.11	0.09	0.04	0.01
8	A	1.32	0.63	0.06	0.04	0.03	0.02
	B	2.31	0.45	0.14	0.02	0.04	0.02
	C	1.64	0.59	0.08	0.02	0.12	0.04
	D	1.12	0.56	0.06	0.03	0.01	0.01
	E	1.52	0.61	0.14	0.02	0.22	0.02

n.d. Indica valores no detectados

### 4.1.2.3 Tratamiento estadístico

En la tabla 4.1.5 aparecen reflejados los resultados obtenidos al aplicar el tratamiento estadístico a los valores experimentales. Se ha aplicado un análisis de varianza de dos vías y se han realizados las pruebas de significación entre varianzas.

*Tabla 4.1.5: Resumen resultados ANOVA*

Parámetro	Fuente de Variación	Suma de cuadrados	g.l.	Varianza	F-ratio	P
<b>Cinc</b>	Entre muestras	13230.52	7	1890.07	240.457	0.000
	Entre extracciones	31.12	4	7.78	0.990	0.429
	Residual	220.09	28	7.86		
<b>Plomo</b>	Entre muestras	11.063	7	1.580	10.854	0.000
	Entre extracciones	0.334	4	0.084	0.574	0.684
	Residual	4.077	28	0.146		
<b>Cadmio</b>	Entre muestras	0.078	7	0.011	1.638	0.166
	Entre extracciones	0.0025	4	0.0006	0.091	0.985
	Residual	0.190	28	0.0068		
<b>Cobre</b>	Entre muestras	0.172	7	0.0246	26.436	0.000
	Entre extracciones	0.0041	4	0.001	1.113	0.370
	Residual	0.026	28	0.0009		
<b>Níquel</b>	Entre muestras	0.1125	7	0.016	4.305	0.002
	Entre extracciones	0.00902	4	0.0022	0.604	0.663
	Residual	0.1045	28	0.0037		
<b>Cobalto</b>	Entre muestras	0.0011	7	0.00015	1.580	0.182
	Entre extracciones	0.00011	4	0.0000295	0.306	0.872
	Residual	0.0027	28	0.000097		

Los resultados indican que hay diferencias significativas entre las muestras compuestas para los metales cinc, plomo, cobre y níquel, ya que, solamente en estos casos, la prueba F de comparación de varianzas, permite rechazar la hipótesis nula "no hay diferencias significativas" con una probabilidad superior al 95%. Parece, por lo tanto, que la distribución de estos cuatro metales en el área estudiada no es homogénea y que existen diferencias en cuanto a las concentraciones presentes en las distintas muestras.

En el caso del cadmio y del cobalto, no existen diferencias en las ocho muestras compuestas consideradas. Esto conduce a pensar, que la diferente composición de las muestras compuestas estudiadas, no contribuye a establecer diferencias en la concentración de estos dos metales por lo que puede considerarse una contribución de tipo fondo.

Por otro lado, no se encuentran diferencias significativas dentro de las muestras compuestas, con respecto a las cinco extracciones realizadas, para

ninguno de los metales estudiados, lo que indica que el procedimiento analítico no introduce ruido adicional sobre los resultados de los análisis.

#### 4.1.3 RESULTADOS ANALÍTICOS

Una vez constatado que el contenido de metales extraíbles en HAcO 0,5M en las muestras seleccionadas no es homogéneo y que por tanto, existen diferencias significativas respecto a los niveles presentes, se han determinado estos niveles en las 134 muestras.

En cada muestra, se han determinado los niveles de cinc, cadmio, plomo, cobre, níquel y cobalto además del pH y el contenido en materia orgánica.

Los valores experimentales obtenidos correspondientes a cada uno de los parámetros estudiados se encuentra reflejados en la tabla A.1.2 (Anexo)

El hecho de que no aparezcan resultados para los contenidos extraíbles en HAcO 0,5M de cromo hexavalente en los suelos examinados, se debe a que los valores encontrados son, en todos los casos, inferiores al límite de detección del procedimiento utilizado en su determinación, (Pardo y col., 1987a; 1990b), por lo que no contemplaremos este parámetro en los posteriores estudios realizados. También se aprecia que el contenido en cobalto, en una gran parte de la muestras analizadas, también es inferior al límite de detección del método de medida, aunque en este caso si lo vamos a considerar.

El volumen de datos obtenido, es demasiado grande para poder estudiar, por observación directa, como varían los distintos parámetros en los suelos objeto de estudio. La determinación de algunos parámetros estadísticos básicos permiten realizar de forma mas sencilla el análisis de los resultados (Pardo y col. 1987b). Para todos los cálculos estadísticos realizados se ha asignado valor cero a todos aquellos valores por debajo del límite de detección.

La tabla 4.1.6 recoge el resumen de los parámetros estadísticos determinados.

De los resultados obtenidos se desprenden las siguientes consideraciones:

1.- En la determinación del contenido en cinc se han obtenido valores que oscilan entre 0 mg/Kg y 1046.8 mg/Kg de muestra seca, lo que da idea de su desigual distribución en la zona. El valor medio obtenido es de 9.71 mg/Kg frente a un valor de la mediana de 7.19 mg/Kg, valores muy diferentes entre sí, lo que indica una asimetría en la distribución. También se encuentran valores altos para la desviación estándar y la varianza.

2.- Respecto al contenido en cadmio cabe destacar la variación existente entre el valor mínimo y máximo, 0 y 1940.0 mg/Kg respectivamente. La distribución del contenido en cadmio en la zona es asimétrica dado la diferencia entre el valor de la mediana 0.10 mg/Kg y el de la media 15.80 mg/Kg de muestra seca.

*Tabla 4.1.6 : Estadística básica de resultados sobre los extractos en HAcO 0,5M*

	Variable							
	CINC <sup>1</sup>	CADMIO <sup>1</sup>	PLOMO <sup>1</sup>	COBRE <sup>1</sup>	NIQUEL <sup>1</sup>	COBALTO <sup>2</sup>	PH	M.O. (%)
<b>Nº de casos</b>	134	134	134	134	134	134	134	134
<b>Mínimo</b>	0	0	0.01	0	0	0	5.98	0
<b>Máximo</b>	1046.8	1940.0	48.77	6.99	0.73	0.65	9.31	5.210
<b>Rango</b>	1046.8	1940.0	48.76	6.99	0.73	0.65	3.33	5.210
<b>Suma</b>	1300.92	2114.20	252.03	24.87	32.85	1.64	1048.33	149.81
<b>Mediana</b>	0.72	0.10	0.36	0.08	0.23	0.00	7.94	1.01
<b>Media</b>	9.71	15.80	1.88	0.19	0.24	0.01	7.82	1.11
<b>95% CI superior</b>	25.15	44.43	3.02	0.29	0.27	0.02	7.96	1.24
<b>95% CI inferior</b>	-5.74	-12.88	0.74	0.08	0.22	0.00	7.69	0.99
<b>Error estándar</b>	7.81	14.49	0.59	0.06	0.01	0.005	0.069	0.73
<b>Desviación estándar</b>	90.39	167.72	6.69	0.63	0.14	0.063	0.801	0.728
<b>Varianza</b>	8.17.10 <sup>3</sup>	2.81.10 <sup>4</sup>	44.78	0.40	0.02	0.004	0.642	0.530
<b>Coefficiente de Variación</b>	9.311	10.63	3.559	3.416	0.572	5.329	0.102	0.651

<sup>1</sup>mg/Kg de muestra seca

<sup>2</sup>µg/Kg de muestra seca

3.- En el caso del contenido en plomo, también se encuentra asimetría de la distribución, aunque los valores de la media y de la mediana, difieren menos entre sí que en el caso del cadmio. Hay que hacer notar que al comparar los valores medios del plomo y del cadmio, se observa que es mayor la media correspondiente al cadmio, 15.80 mg/Kg, que la del plomo, 1.88 mg/Kg aunque en la mayor parte de las muestras analizadas el contenido en plomo es mayor que el contenido en cadmio.

4.- La distribución de los valores obtenidos para el cobre y el cobalto es similar a la que presentan cinc, cadmio y plomo. Presenta asimetría en la distribución aunque menos acusada que en los casos anteriores. El mismo tipo de asimetría se observa al estudiar la distribución del contenido en Cobalto.

5.- La distribución correspondiente al níquel es totalmente diferente al del resto de los metales estudiados. En este caso se trata de una distribución simétrica, como se deduce de un coeficiente de variación bajo y de un valor de media y de mediana prácticamente coincidentes. En concreto los valores obtenidos son 0.23 mg/Kg para la mediana y 0.24 mg/Kg para la media. El níquel presenta una distribución de valores comprendidos entre 0 y 0.73 mg/Kg.

6.- El contenido en cobalto está comprendido entre 0 y 0.65 mg/Kg, sin embargo el valor de la mediana resulta igual a 0, dado que para gran parte de las muestras analizadas, éste ha sido el resultado obtenido. En este caso el valor de la media es de 0.01 mg/Kg, lo que pone de manifiesto los bajos niveles encontrados para este metal.

7.-La mayor parte de las muestras de suelo analizadas poseen un pH por encima de la neutralidad, con un valor medio correspondiente a 7.823, aunque se ha encontrado un valor mínimo de 5,980. La distribución no presenta una gran asimetría como indica un valor de C.V. de 0.102

8.- En cuanto al contenido en materia orgánica, éste oscila entre 0 y 5.21% con un valor medio de 1.12%.

Si comparamos los valores de la media o la mediana cuando la distribución sea muy asimétrica, de la tabla 4.1.6, con los valores obtenidos por Davidson y col. (1998), en un estudio en el que aplican el método de extracción secuencial BCR a la caracterización de la toxicidad y movilidad de Pb, Cd, Cu y Zn en suelos presumiblemente contaminados del noroeste de Inglaterra y concretamente, con los valores obtenidos en la primera de las etapas del método, en la que se utiliza HAcO 0,11M, se observa que, para todos los metales los niveles encontrados por estos autores son superiores a los obtenidos por nosotros. En concreto los valores que obtienen son: Zn = 210,25 mg/Kg, Pb = 26,75 mg/Kg, Cu = 71,25 mg/Kg y Cd= 1,475 mg/Kg calculados como el valor medio de las muestras hasta profundidad 28cm.

Estas diferencias no se justifican solo por el hecho de que el reactivo extractante utilizado en ambos estudios no sea de la misma concentración y parece razonable pensar que realmente los valores de metales biodisponibles obtenidos en nuestro caso son más bajos.

La situación anterior se repite al comparar los valores obtenidos en nuestro estudio con los valores obtenidos por Abollino y col. (2002), en suelos contaminados del Piemonte (Italia) en la determinación de Cd y Cr en extractos de suelos en HAcO diluido a pH 5.

#### 4.1.4 ANÁLISIS ESTADÍSTICO UNIVARIANTE

En este apartado se ha llevado a cabo un estudio más exhaustivo de la distribución de los distintos parámetros.

La metodología seguida ha sido la misma para todos:

- Establecimiento del histograma correspondiente.
- Box-plot para cada parámetro estudiado. Permite visualizar la simetría de la distribución y detectar la presencia de valores anómalos. (Incluido en la figura del histograma)
- Diagrama de distribución normal. En estos gráficos se representa el porcentaje de frecuencia acumulada correspondiente a cada valor experimental, suponiendo que la muestra sigue una distribución normal
- Test de normalidad de Kolmogorov-Smirnov. Este test nos permitirá establecer de forma estadísticamente significativa, si la distribución es normal o no lo es.. Este test utiliza el valor del estadístico D, el mayor de la pareja (D+,D-), correspondiente a dicha prueba, así como el nivel de probabilidad p límite al cual se puede mantener la hipótesis nula de normalidad de la distribución. Cuando el valor de la probabilidad (p-valor), es menor de 0,05 se acepta la hipótesis nula y por tanto la distribución es no normal. Para valores de p superiores a 0,05 la distribución puede considerarse normal.

- En aquellos casos en los que histograma presentaba una marcada asimetría, se ha realizado la transformación logarítmica de la variable, realizando el estudio de la distribución para la variable transformada.
- Caracterización, en su caso, de la distribución logarítmica.

Los gráficos obtenidos para cada una de las variables se han recogido en el Anexo (figuras A.1.1, A.1.2, A.1.3, A.1.4, A.1.5, A.1.6, A.1.7, A.1.8, A.1.9, A.1.10, A.1.11, A.1.12, A.1.13, A.1.14, A.1.15, A.1.16, A.1.17, A.1.18, A.1.19, A.1.20 y A.1.21).

En la tabla 4.1.7 se recogen los resultados obtenidos al aplicar el test de Kolmogorov – Smirnov, a las distribuciones de cada variable analizada

En definitiva, podemos concluir que las únicas variables que presentan una distribución normal en los suelos analizados son: % materia orgánica y contenido en níquel, el resto de las variables sigue una distribución no normal. La transformación logarítmica no consigue transformar en normal la distribución original, lo que se comprueba en cada caso con la aplicación del test de Kolmogorov-Smirnov, aunque la observación del histograma correspondiente muestra un acercamiento a la normalidad respecto de la distribución de valores sin transformar.

*Tabla 4.1.7: Resultados del test de normalidad*

Parámetro	D Máxima	p- valor Test de k-S	Distribución
pH	0,189	< 0,01	NO Normal
% M.O.	0,070	0,101	Normal
Zn <sup>1</sup>			NO Normal
Log Zn	0,094	< 0,01	NO Normal
Cd <sup>1</sup>			NO Normal
Log Cd	0,127	< 0,01	NO Normal
Pb <sup>1</sup>			NO Normal
Log Pb	0,126	<0,01	NO Normal
Cu <sup>1</sup>			NO Normal
Log Cu	0,068	> 0,15	Normal
Ni <sup>1</sup>	0,063	> 0,15	Normal
Co <sup>1</sup>			NO Normal
Log Co	0,189	<0,01	NO Normal

<sup>1</sup> mg/Kg

#### 4.1.5 ANÁLISIS ESTADÍSTICO MULTIVARIANTE

##### 4.1.5.1 Estudio de las correlaciones entre variables

El estudio de las correlaciones existentes entre los valores experimentales de los parámetros de cada punto muestreado, puede revelar datos adicionales acerca de los orígenes y comportamiento de los metales pesados en la zona.

Así, si se produjeran correlaciones estadísticamente significativas y positivas entre metales pesados, se podría pensar en un origen común para los mismos y si hubiera correlaciones entre los contenidos en metales y la distancia a la industria, podría indicar que ésta es el foco potencial de los metales.

Además de los niveles analíticos que aparecen en la tabla A.1.2, en anexos, base del estudio de correlaciones, se han definido otras tres variables para cada una de las muestras de suelo analizadas: coordenada X, coordenada Y, definidas a partir del origen de la cuadrícula de muestreo y D, distancia del punto muestreado a la industria. De esta forma cada muestra queda definida por 11 variables, 8 analíticas y 3 de posición, lo que nos permitirá estudiar no sólo como se correlacionan los metales entre sí, sino también, como lo hacen respecto al pH, la materia orgánica presente y a su localización en el área muestreada.

En la tabla 4.1.8 aparecen reflejados los coeficientes de correlación de Pearson para las 11 variables consideradas, así como el coeficiente de significación de cada correlación (p-valor).

Tabla 4.1.8: Matriz de correlación

	Zn*	Cd*	Pb*	Cu*	Ni*	Co*	pH	M.O. (%)	D(m)	X	Y
Zn*	1										
Cd*	0.001 0.9867	1									
Pb*	<b>0.622</b> 0.0000	-0.011 0.8981	1								
Cu*	0.007 0.9412	0.009 0.9154	<b>0.400</b> <b>0.0000</b>	1							
Ni*	0.034 0.7066	<b>0.302</b> 0.0003	0.018 0.8249	0.131 0.1262	1						
Co*	-0.014 0.1382	<b>0.391</b> 0.0000	-0.034 0.6915	-0.015 0.8632	0.138 0.1112	1					
pH	-0.059 0.4962	0.133 0.1247	-0.089 0.3083	-0.084 0.3335	-0.020 0.8166	-0.101 0.2361	1				
M.O.	0.041 0.6343	-0.020 0.8204	<b>0.283</b> 0.0009	0.155 0.0740	0.012 0.8852	-0.066 0.4325	<b>0.230</b> 0.0074	1			
(m)	0.017 0.8477	-0.115 0.1846	-0.123 0.1556	-0.041 0.6417	-0.125 0.1494	0.085 0.3302	<b>-0.203</b> 0.0186	-0.149 0.0858	1		
X	-0.124 0.1529	-0.016 0.8515	-0.037 0.6724	0.107 0.2185	0.046 0.5971	-0.090 0.3021	-0.128 0.1392	0.154 0.0751	-0.142 0.101	1	
Y	-0.096 0.2674	-0.037 0.6740	-0.129 0.1366	-0.126 0.1468	-0.085 0.3268	-0.088 0.3138	-0.021 0.8102	-0.155 0.0745	<b>0.280</b> 0.001	-0.081 0.349	1

\*Variables expresadas en mg/Kg de muestra seca.

Valores de la probabilidad inferiores a 0,05 indican que existe correlación entre dos variables para un nivel de confianza de al menos el 95%.

Los coeficientes de correlación obtenidos no son muy elevados, aún así, y teniendo en cuenta los niveles de significación, existe correlación entre los siguientes pares de variables:

Cinc - Plomo  
Cadmio - Níquel  
Cadmio - Cobalto  
Plomo- Cobre  
Plomo- Materia orgánica  
pH - Materia Orgánica  
pH - Distancia a la fábrica  
Distancia – Coordenada X

BIBLIOTECA VIRTUAL

#### 4.1.5.2 Análisis de Componentes Principales (ACP)

Un problema que aparece en el análisis multivariante es que el volumen bruto de los datos puede dificultar el reconocimiento de pautas y relaciones.

Cuando, como ocurre en nuestro caso, existe una cierta correlación entre alguna de las variables estudiadas, puede aplicarse el análisis de componentes principales para reducir la cantidad de datos, sin por ello perder información. Este tipo de análisis genera unas nuevas variables denominadas variables latentes, componentes principales o factores (Principal Components) y que denotaremos por CPs, que son combinación lineal de las variables originales y cuyos coeficientes son iguales a los coeficientes de correlación entre el factor y cada una de las variables originales. Los componentes se obtienen por descomposición de la matriz espectral y se ordenan en orden decreciente respecto a los valores propios correspondientes

Este método se emplea generalmente para seleccionar los primeros CPs, que responden, de la mayor parte de la variación de los datos originales, lo que facilita el estudio de la muestra de datos y permite extraer condiciones de interés.

El ACP puede aplicarse a la totalidad de las variables consideradas o bien a un grupo de ellas entre las que se presuponga una cierta relación.

- **ACP a todas las variables**

En la tabla 4.1.9 se reseña el porcentaje de la varianza total explicada por cada uno de los factores considerados, que coincide inicialmente con el número de variables estudiadas, así como, el porcentaje de varianza acumulada. Nótese que el total de la varianza acumulada es del 100% cuando se considera la totalidad de las variables.

Tabla 4.1.9: Varianza explicada por los componentes principales

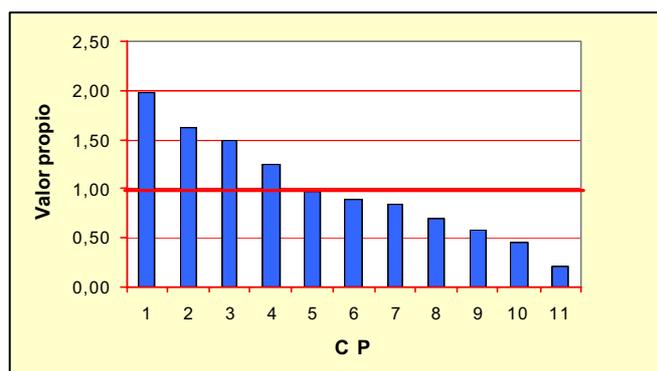
CP	Valor Propio	%Varianza explicada	%Varianza acumulada
1	<b>1.9895</b>	<b>18.1</b>	<b>18.1</b>
2	<b>1.6164</b>	<b>14.7</b>	<b>32.8</b>
3	<b>1.4851</b>	<b>13.5</b>	<b>46.3</b>
4	<b>1.2420</b>	<b>11.3</b>	<b>57.6</b>
5	0.9757	8.9	66.4
6	0.8901	8.1	74.5
7	0.8347	7.6	82.1
8	0.7039	6.4	88.5
9	0.5768	5.2	93.8
10	0.4642	4.2	98
11	0.2217	2.0	100

Del estudio de la tabla se desprende que, de los 11 factores considerados, los seis primeros explican prácticamente el 75% de la varianza. De estos, el primer factor es el responsable del 18,1% de la variación, mientras que el sexto solo contribuye con un 8,1%. Los cuatro primeros componentes principales tienen valores propios superiores a uno por lo que van a ser los componentes considerados.

Esto se ve corroborado con el estudio del gráfico de sedimentación (Scree's Plot), figura 4.1.3, que nos indica que el número de factores a seleccionar es de cuatro, aún cuando esto suponga explicar sólo el 57,6% de la varianza total.

Cada variable se relaciona con el componente principal o factor mediante un coeficiente y habitualmente suele asociarse al componente, aquellas variables con coeficientes o cargas mayores en el factor considerado.

Fig. 4.1.3: Scree's Plot (Gráfico de sedimentación)



Los factores pueden "limpiarse" mediante una rotación Varimax. Por este procedimiento se logra aumentar la contribución de las variables que más pesan en el factor, disminuyendo simultáneamente la contribución de las que aportan poco.

En la tabla 4.1.10 se recoge esta asociación de variables con los cuatro componentes principales significativos. Figuran en negrita los coeficientes de aquellas variables con mayor contribución en cada componente principal.

*Tabla 4.1.10: Relación entre variables y componentes principales. Valores de las cargas.*

Variable	Componente Principal							
	1		2		3		4	
	A	B	A	B	A	B	A	B
Cinc( $\mu\text{g/Kg}$ )	<b>-0.565</b>	<b>0.848</b>	0.297	-0.024	0.479	0.010	0.312	-0.117
Cadmio( $\mu\text{g/Kg}$ )	-0.128	-0.032	<b>-0.767</b>	0.144	0.226	<b>0.794</b>	0.134	-0.145
Plomo( $\mu\text{g/Kg}$ )	<b>-0.817</b>	<b>0.881</b>	0.308	0.191	0.294	-0.031	0.078	0.205
Cobre( $\mu\text{g/Kg}$ )	<b>-0.532</b>	0.319	0.051	0.154	0.035	0.066	-0.425	<b>0.581</b>
Níquel( $\mu\text{g/Kg}$ )	-0.246	0.001	<b>-0.560</b>	0.141	0.133	<b>0.601</b>	-0.185	0.213
Cobalto( $\mu\text{g/Kg}$ )	0.004	0.024	<b>-0.591</b>	0.205	0.474	<b>0.729</b>	0.038	-0.041
pH	-0.052	-0.120	-0.207	<b>0.611</b>	-0.476	-0.036	<b>0.680</b>	-0.588
M.Orgánica(%)	<b>-0.506</b>	0.186	0.039	<b>0.621</b>	-0.426	-0.143	0.116	0.106
D(m)	0.396	0.056	0.289	<b>-0.698</b>	<b>0.504</b>	-0.101	-0.104	-0.066
X	-0.133	-0.296	-0.048	0.222	-0.412	-0.086	<b>-0.642</b>	<b>0.676</b>
Y	<b>0.458</b>	-0.126	0.221	<b>-0.451</b>	0.207	-0.081	0.077	-0.235

A: Valores de los coeficientes(cargas) previa a la rotación de ejes

B: Valores de los coeficientes de carga posterior a la rotación Varimax

Los componentes principales obtenidos pueden interpretarse a partir de las variables que llevan asociadas. La rotación de los ejes permite determinar con mayor claridad esta asociación de variables.

CP1: Se relaciona con el contenido en cinc, plomo y cobre por tanto en cierto modo caracteriza la contaminación debida a estos metales. Además muestra la relación entre ellos lo que induce a pensar en un origen común a ambos

CP2: Este factor está asociado a los parámetros edafológicos determinados: pH y materia orgánica.

CP3: A este factor se asocian los otros 3 metales no incluidos en el primer factor: Níquel, Cadmio y Cobalto

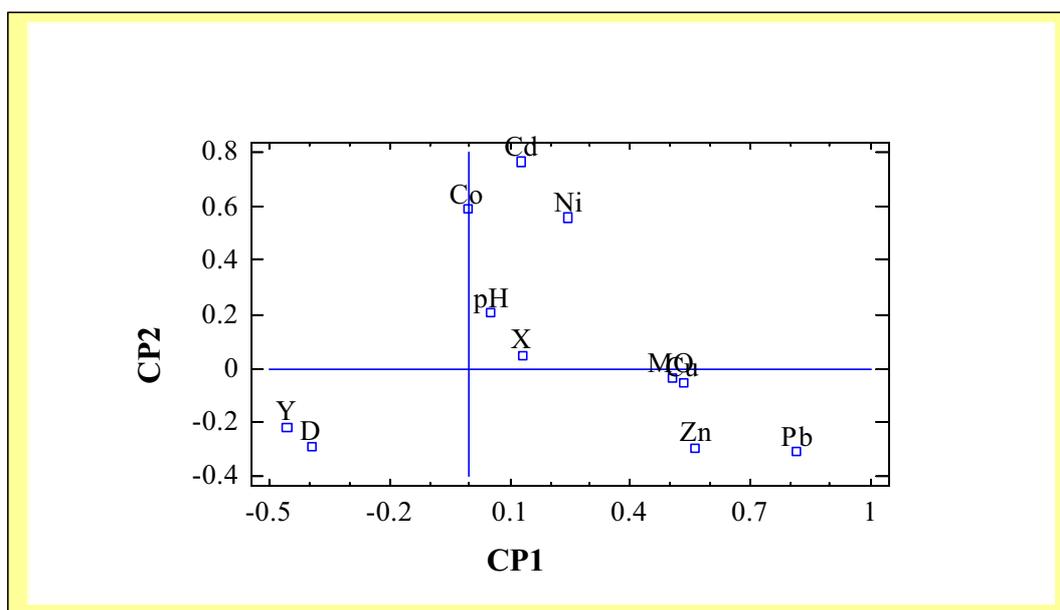
CP4: Resulta menos claro de interpretar, presenta correlación negativa con el pH y positiva respecto del cobre y la coordenada X.

La figura 4.1.4 muestra la distribución de las variables en función de los componentes 1 y 2. Se observa claramente que cinc, plomo y cobre, aunque éste último en menor medida, tienen la proyección más alta sobre el primer factor mientras que pH, materia orgánica y distancia, la tienen sobre el segundo factor.

No se observan cambios sustanciales en cuanto a la distribución de variables en los diferentes componentes cuando se utilizan los valores resultantes de la transformación logarítmica, por lo que utilizaremos los valores sin transformar de interpretación más sencilla.

Los valores que toman estos componente principales, para cada muestra se encuentran en la tabla A.1.3 incluida en anexos.

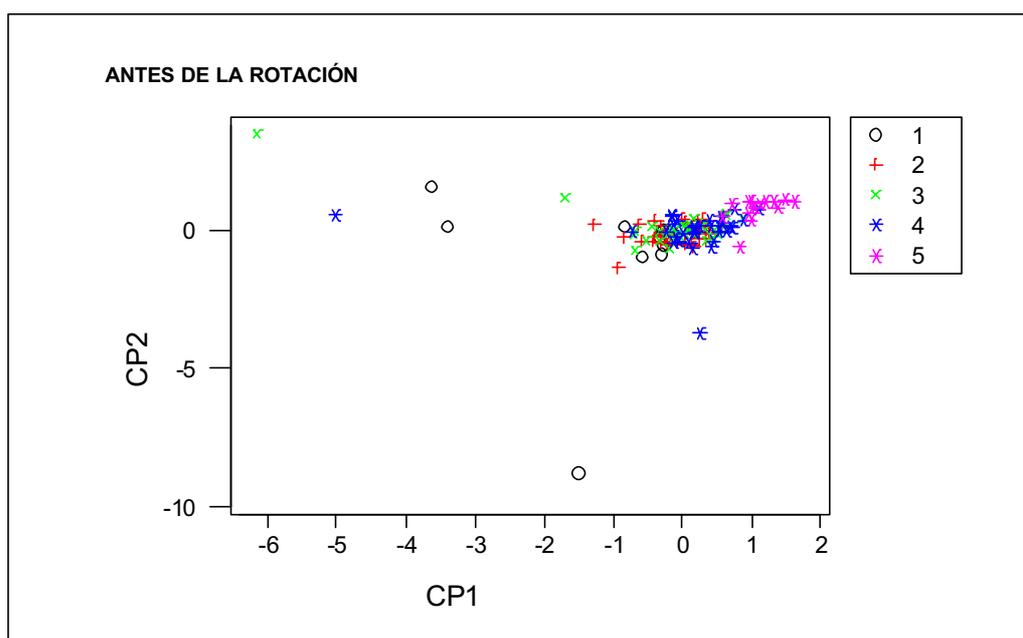
Fig. 4.1.4: Distribución de variables en función de CP1 y CP2.

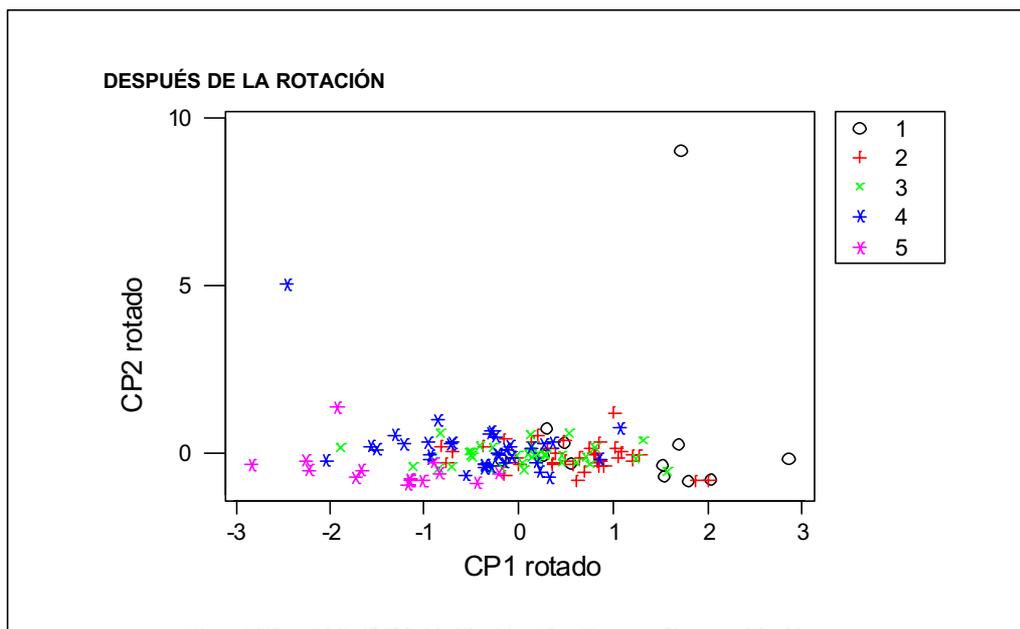


Dado el elevado número de datos contenidos, es imposible extraer conclusiones de la distribución de las muestras en función de los componentes seleccionados de la simple observación de los valores de los componentes. El estudio se simplifica con un tratamiento gráfico de los datos.

En la figura 4.1.5, se han representado los valores de los componentes 1 y 2, antes y después de la rotación Varimax realizada.

Fig. 4.1.5: Valores de CP2 frente a CP1. Muestras clasificadas en función de la distancia.





Se han seleccionado 5 grupos diferentes en función de la distancia a la fábrica. El grupo nº1 está formado por todas las muestras que se encuentran a una distancia de la fábrica inferior a 1000 m, es decir, las muestras más cercanas a la industria. El grupo nº 2 lo constituyen las muestras a D=1000-2000 m, el 3 las muestras a D= 2000-3000 m, el 4 lo forman las muestras a distancias comprendidas entre 3000-4000 m, y por último están las muestra más alejadas, a distancias superiores a los 4000 m.

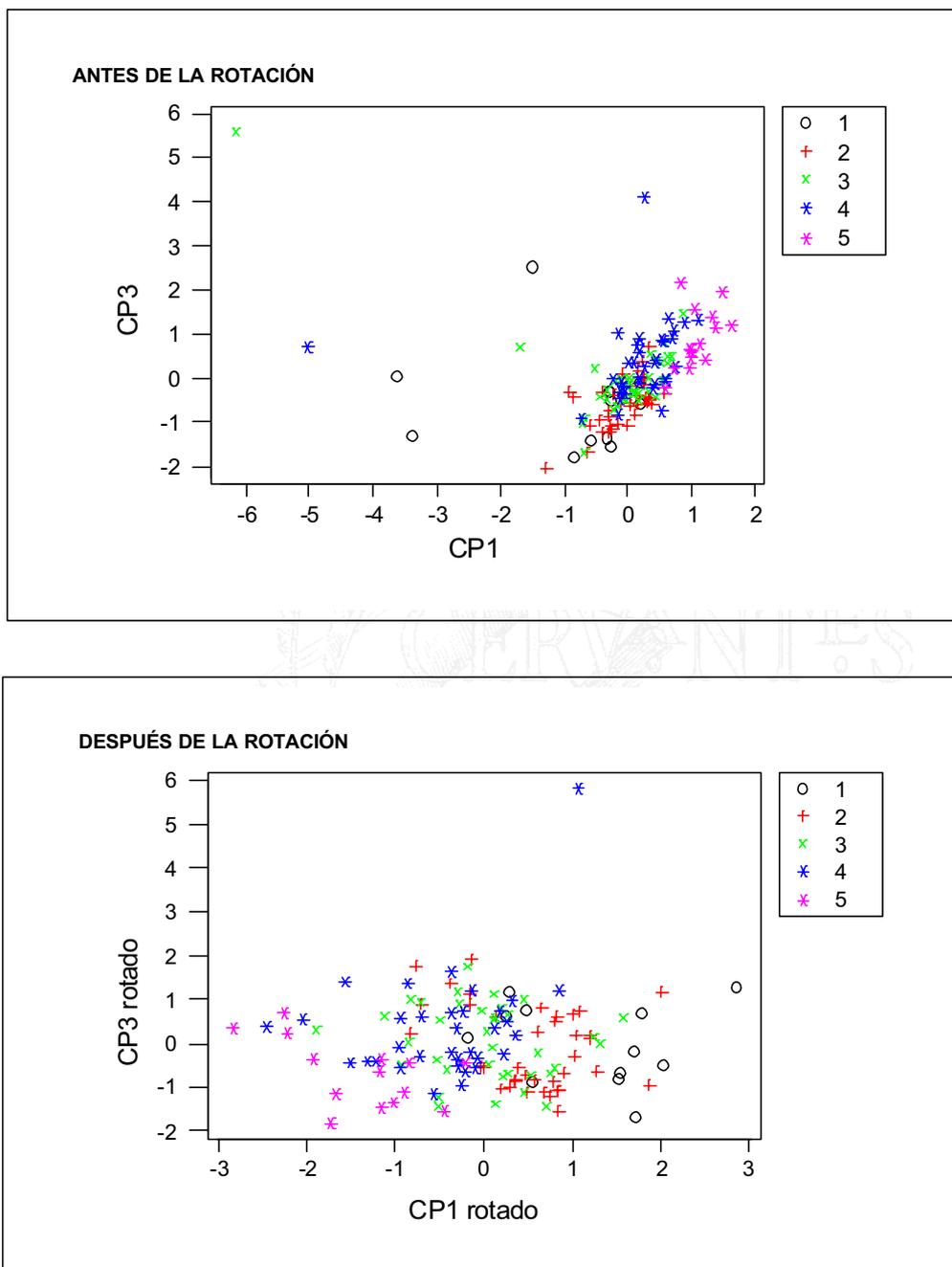
Antes de realizar la rotación, el grupo de muestras situadas a una distancia de la fábrica superior a los 4000metros, se sitúa en la zona de mas a la derecha de la gráfica lo que implica que son muestras con valores del componente principal 1 mas elevados, aunque no se observa una clara separación entre los distintos grupos de muestras considerados.

Cuando se consideran los valores obtenidos después de la rotación, los grupos de muestras se redistribuyen, de forma que el grupo 1 correspondiente a las muestras más cercanas a la fábrica se agrupa en la zona que corresponde a valores altos para el CP1 y bajos para el CP2. Las muestras más alejadas de la industria, grupos 4 y 5, se sitúan en la zona inferior izquierda del gráfico que corresponde a valores negativos del componente1.

Teniendo en cuenta la distribución de muestras anterior y que al primer componente después de la rotación se asocian cinc plomo y cobre, se deduce que la concentración de estos metales en las muestras analizadas depende de la distancia a la que dichas muestras se encuentren de la industria.

También se ha estudiado la variación de los valores de los componentes 1 y 3 en las muestras. En la figura 4.1.6 se muestran los valores de CP1 y CP3 en las muestras, antes y después de la rotación. Se han considerado de nuevo los 5 grupos de muestras establecidos en función de la distancia a la industria.

Fig. 4.1.6: Valores CP3 frente a CP1. Muestras clasificadas en función de la distancia.



Una vez considerada la rotación de los ejes, también se observa una clara separación de grupos, de forma que la mayor parte de las muestras que constituyen el grupo 1, se sitúan en la zona de la gráfica correspondiente a valores más positivos del factor y las de los grupos 4 y 5 se colocan hacia la parte más negativa del eje.

• **ACP metales pesados**

Dado que nuestro interés principal es el estudio de la potencial contaminación de la zona producido por elevadas concentraciones de los metales pesados, vamos a aplicar el análisis por componentes principales considerando únicamente como variables los niveles en los metales pesados correspondientes a la tabla A.1.2

La tabla 4.1.11 contiene los componentes principales y valores propios de dicha matriz de correlación reducida.

*Tabla 4.1.11: Valores propios y % varianza explicada. Solo metales pesados*

CP	Valor Propio	%Varianza explicada	%Varianza acumulada
<b>1</b>	<b>1.75309</b>	<b>29.218</b>	<b>29.218</b>
<b>2</b>	<b>1.57117</b>	<b>26.186</b>	<b>55.404</b>
<b>3</b>	<b>1.02704</b>	<b>17.117</b>	<b>72.522</b>
4	0.824375	13.740	86.261
5	0.565043	9.417	95.679
6	0.259281	4.321	100.000

En este caso se comprueba que solamente son necesarios tres componentes para explicar el 75,5% de la varianza. Además estos tres componentes principales presentan valores propios superiores a la unidad, lo que lo que implica que cada uno contiene mas información que la contenida en una de las variables originales.

Intentaremos comprobar si los tres componentes seleccionados pueden caracterizar la contaminación debida a los metales pesados.

Al estudiar la relación entre la variables originales, y los tres componentes principales elegidos se obtienen unas cargas o coeficientes cuyos valores están reflejados en la tabla 4.1.12

*Tabla 4.1.12: Coeficientes de relación entre metales y los tres primeros componentes*

Variable	Componente Principal						Comuna lidad
	1		2		3		
	A	B	A	B	A	B	
<b>Cinc(µg/Kg)</b>	<b>0.771</b>	<b>0.926</b>	0.107	-0.037	0.516	0.118	0.872
<b>Cadmio(µg/Kg)</b>	0.067	0.001	<b>-0.815</b>	<b>-0.826</b>	0.121	-0.035	0.683
<b>Plomo(µg/Kg)</b>	<b>0.919</b>	<b>0.856</b>	0.119	0.051	0.052	-0.356	0.862
<b>Cobre(µg/Kg)</b>	0.527	0.130	-0.052	0.056	<b>0.757</b>	<b>-0.913</b>	0.853
<b>Níquel(µg/Kg)</b>	0.178	-0.062	<b>-0.609</b>	<b>-0.550</b>	-0.313	-0.439	0.500
<b>Cobalto(µg/Kg)</b>	0.002	0.022	<b>-0.713</b>	<b>-0.749</b>	0.270	0.139	0.581

A: Valores de los coeficientes(cargas) previa a la rotación de ejes

B: Valores de los coeficientes de carga posterior a la rotación Varimax

De los valores de comunalidad obtenidos (superiores a 0,85), se desprende que los tres componentes principales seleccionados explican bastante bien la variabilidad para el cinc, plomo y cobre, siendo menor en el caso de del cadmio, cobalto y níquel. El primer componente principal: CP1 contiene contribuciones

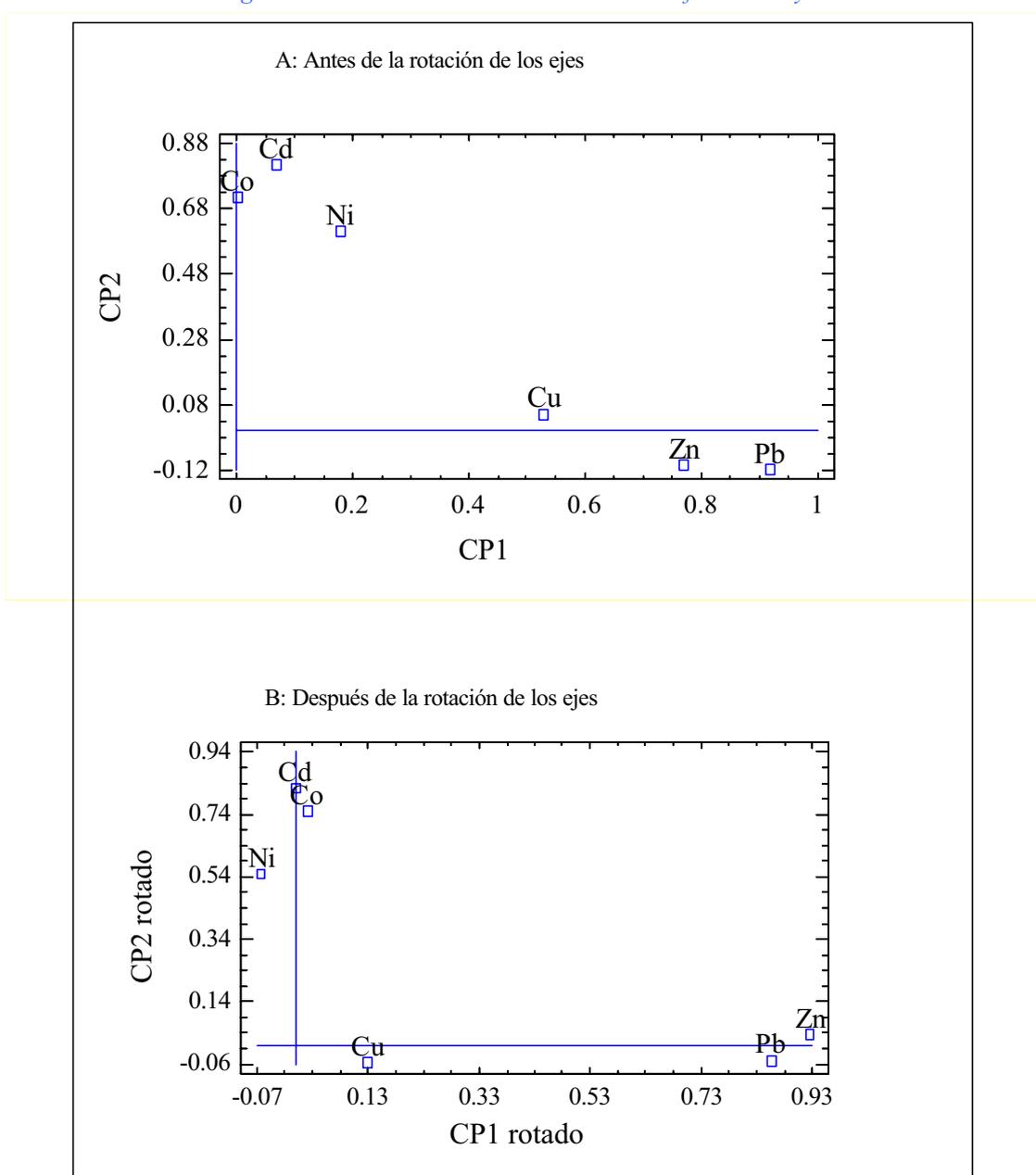
apreciables en plomo, cinc y cadmio lo que parece indicar un origen común para ambos.

El CP2 explica correlaciones negativas de cadmio, níquel y cobalto y el tercer componente principal, CP3, está ligado fundamentalmente al cobre.

La asociación de las variables a cada componente se mantiene aún después de realizarse la rotación de los ejes.

Esta relación entre variables y componentes es fácilmente observable en el figura 4.1.7.

*Fig. 4.1.7: Relación de las variables con los factores 1 y 2.*



Puede observarse que las seis variables consideradas, se correlacionan con los dos primeros componentes, tanto antes como después de la rotación, aunque cuando se aplica la rotación el cobre pierde cierta correlación con el CP1 rotado.

Esta correlación confirma, en parte, las conclusiones que se obtuvieron en el ANOVA, es decir, existe una contribución fondo de cadmio y cobalto con una dispersión mas o menos regular por la zona y que por tanto no puede achacarse a la presencia de la industria. El níquel está presente en el componente 2 rotado y no en el 1 por lo que se puede suponer que no sigue la misma distribución en la zona que cinc, plomo y cobre y seguirá un mecanismo de dispersión diferente. Por otro lado, existe una distribución conjunta e irregular de cinc, plomo y cobre.

Esta diferente distribución de los metales se pone de manifiesto con el estudio de los valores que toman las nuevas variables, componentes principales para las muestras analizadas. Estos valores, recogidos en anexos, tabla A.1.4, se han obtenido extrayendo únicamente los tres primeros componentes.

La representación gráfica de estos datos permitirá visualizar mejor los resultados y en su caso extraer las conclusiones apropiadas.

En la figura 4.1.8 se ha analizado la relación entre los valores obtenidos para el CP1 en cada muestra analizada y la distancia de estas muestras a la industria. Como en el ACP realizado a todas las variables, las muestras se han calificado en 5 grupos diferentes en función de la distancia a la fábrica.

*Fig. 4.1.8: CPI frente a distancia*

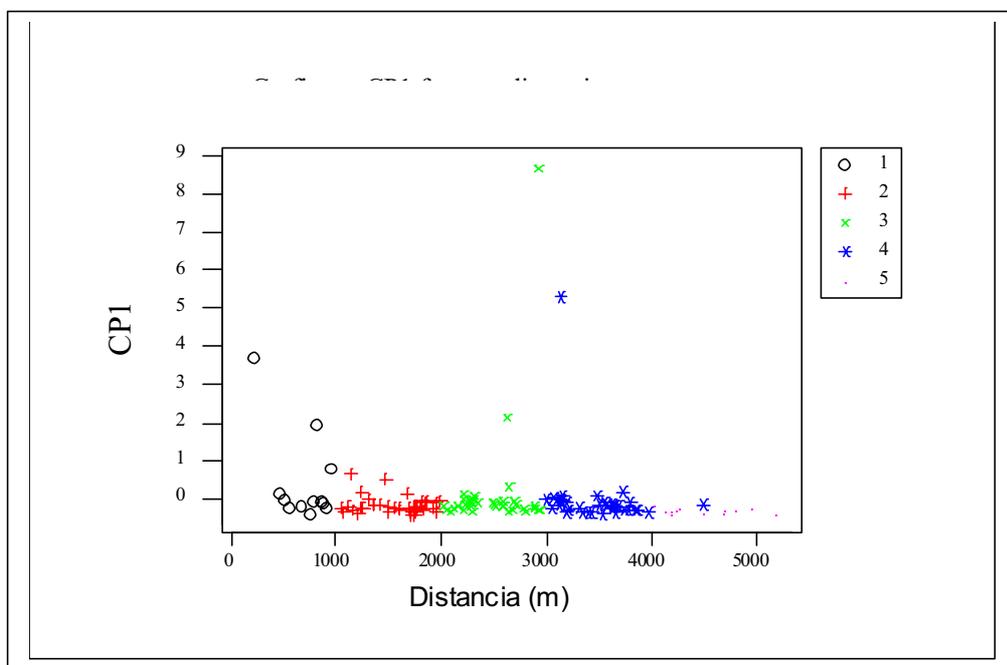
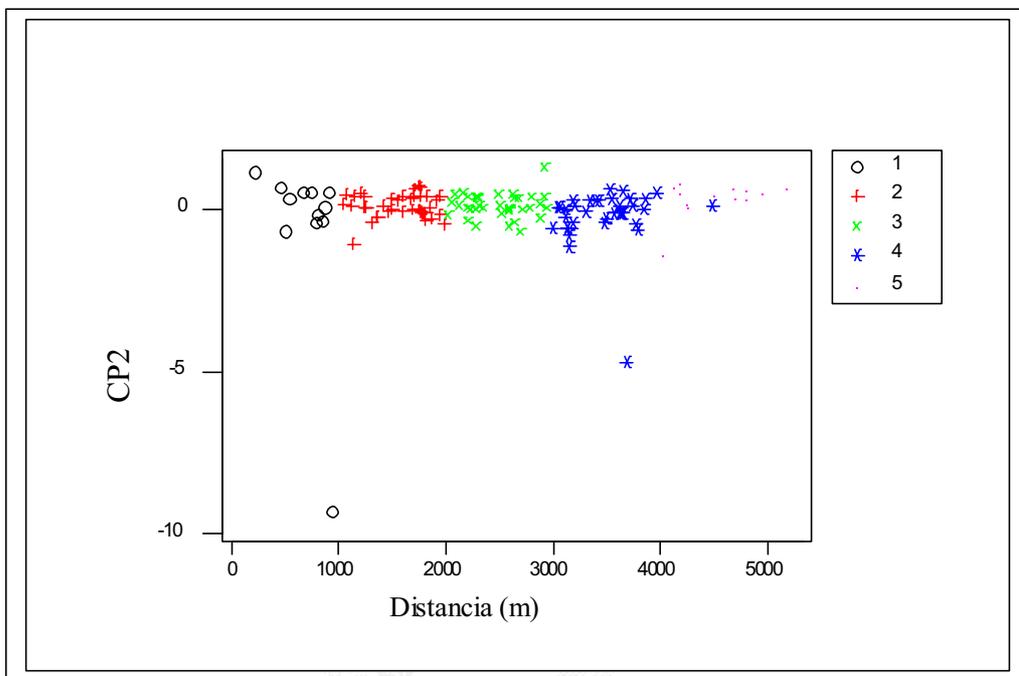


Fig. 4.1.9: CP2 frente a distancia



El grupo nº 1 está formado por todas las muestras que se encuentran a una distancia de la fábrica inferior a 1000m, es decir, las muestras más cercanas a la industria. El grupo nº 2 lo constituyen las muestras a D= 1000-2000 m, el 3 las muestras a D= 2000-3000 m, el 4 lo forman las muestras a distancias comprendidas entre 3000-4000 m, y por último están las muestra más alejadas, con distancias superiores a los 4000 m y que constituyen el grupo 5.

No se aprecia una clara separación de muestras en función de la distancia a la fábrica aunque dentro de las muestras más cercanas, si hay algunas que presentan valores de componente 1 muy superiores a la media. No hay que olvidar que el primero de los factores se ha relacionado con los niveles de cinc, plomo y cobre y esta diferencia de valores para alguna de las muestras, preferentemente dentro del grupo de las más cercanas a la fábrica sería indicativo de una contribución distinta a la contribución fondo para estos metales.

Cuando se estudia la variación de los valores que el componente 2 tiene en cada muestra, en función de la distancia a la fábrica (figura 4.1.9), se observa que no hay apenas variación entre los valores obtenidos. Si tenemos en cuenta que a este factor contribuyen en mayor medida cadmio, cobalto y níquel, este resultado parece corroborar la idea de que tenemos una contribución fondo de estos metales en las muestras consideradas.

Si suponemos un origen común para cinc, plomo y cobre, aunque sin olvidar que el cobre no presenta un comportamiento tan similar a los otros dos, y su variación está representado por el CP1 (todas las variables), podemos tomar esta

nueva variable como un potencial indicador de la contaminación debida a estos tres metales.

Dado que la media de todo componente principal es cero, siempre que el CP1 de un punto sea mayor de cero, dicho punto tendrá una concentración de metales superior a la media.

En la tabla 4.1.13 se recogen las muestras con CP1 mayor de cero.

*Tabla 4.1.13: Muestras con CP1 > 0*

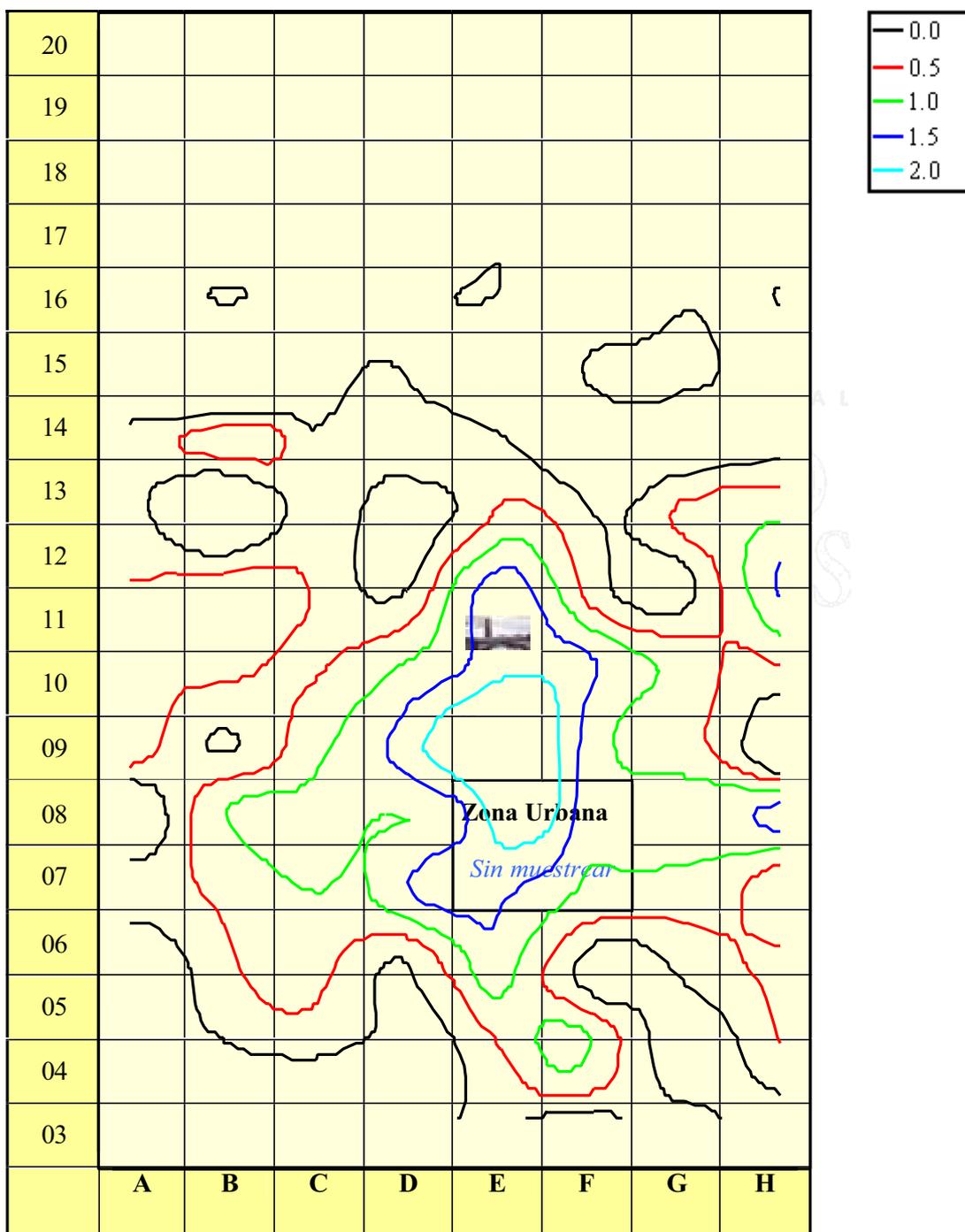
Muestra	CP 1
A05	0.04655
A06	8.6449
B03	0.18023
C08	0.53677
C17	0.07164
D08	0.67048
D09	0.78041
E09	1.95505
E10	0.12247
E11	3.69418
E16	2.10274
F04	5.28919
F13	0.01373
F15	0.15739
F17	0.08711
G11	0.20686
H11	0.15492

El número de muestras no resulta muy elevado, 17 de 134, por tanto podríamos pensar que el problema de contaminación no es muy acusado en la zona.

La figura 4.1.10 es la representación del mapa de isolíneas obtenido al estudiar la variación del CP1 rotado en función de las coordenadas X e Y que caracterizan la posición relativa de las diferentes muestras. Hemos seleccionado cinco niveles diferentes del componente: 0, 0.5, 1.0, 1.5 y 2.0

Según se observa los mayores valores para este componente, se encuentran en una zona situada al Oeste y Sur-Oeste de la industria y del núcleo urbano de Medina del Campo que coincide con la dirección de los vientos dominantes de la zona.

Fig. 4.1.10: Mapa de isolíneas. CPI rotado



#### 4.1.5.3 Análisis Cluster

El análisis Cluster es un método para dividir un grupo de objetos, en una serie de clases de manera que los objetos similares se encuentren en la misma clase. Los grupos no se conocen antes de realizar el análisis matemático y no se realiza ningún supuesto sobre la distribución de las variables. Este análisis calcula las distancias entre todos los pares posibles de muestras y concentra una muestra dentro de otra, paso a paso, hasta reunir todas las muestras en un solo grupo.

El análisis Cluster jerárquico es útil para obtener la infraestructura de individuos y/o grupos, además de determinar cuantas clases de muestras son necesarias para proceder a la clasificación total de las muestras.

El análisis Cluster no jerárquico clasifica las muestras dentro de un número dado de grupos, de forma que se minimice la varianza dentro de grupo y se maximice la varianza entre grupos.

El método de agrupamiento utilizado en nuestro caso, ha sido el de Ward, ya que conduce a agrupaciones más compactas y diferenciadas. Como medida de similitud se ha utilizado la correlación para las variables y la distancia euclídea para las muestras.

##### Agrupamiento de variables:

El agrupamiento de variables se ha realizado de menor a mayor complejidad, de forma que inicialmente se han considerado solamente como variables los metales pesados, y posteriormente se han introducido el resto de las variables. Los resultados se presentan en forma gráfica con el dendrograma correspondiente.

##### Metales Pesados:

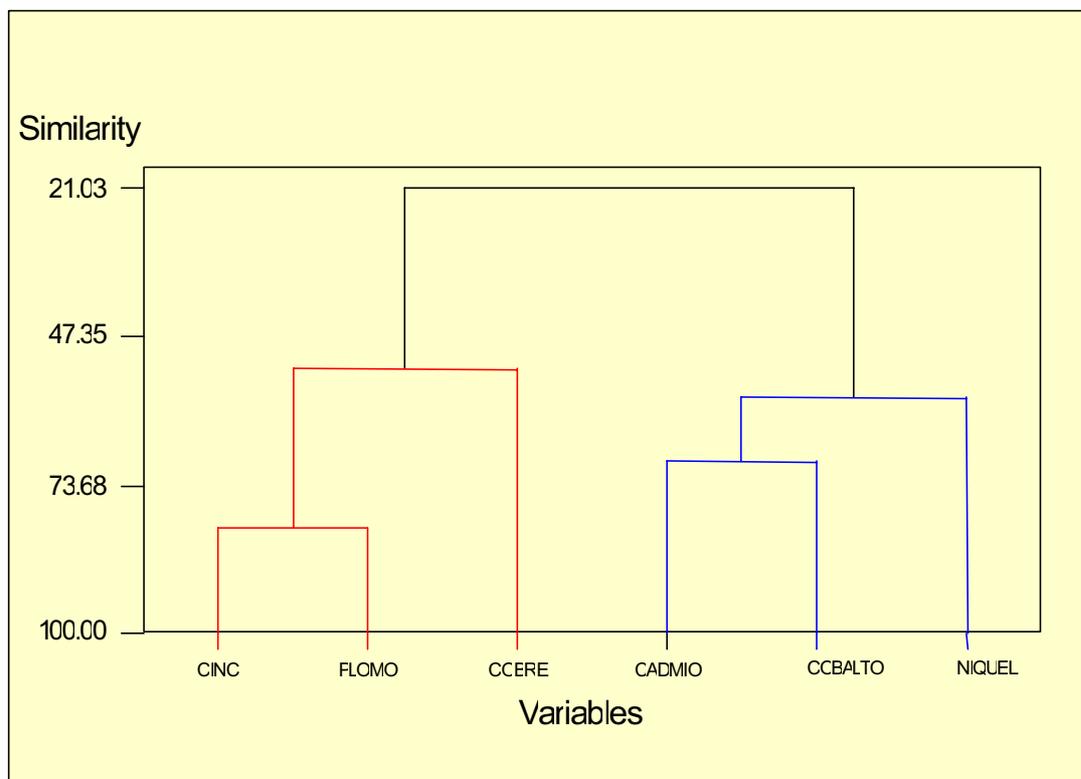
En la figura 4.1.11 se representa el dendrograma obtenido cuando se consideran solamente como variables los metales pesados. En él se puede observar que aparecen dos grupos de variables claramente diferenciados.

El grupo 1, señalado en rojo en la figura y que engloba cinc, plomo y cobre, presenta dos subgrupos: el primero de ellos está formado por cinc y plomo y el segundo subgrupo está determinado por el cobre.

El grupo 2, señalado en azul, está constituido por cadmio, cobalto y níquel que se distribuyen a su vez en dos subgrupos, cadmio y cobalto por un lado y níquel por otro.

La separación en grupos, coincide por completo con lo obtenido en el Análisis por Componentes Principales, ya que las variables correspondientes al grupo 1 en el análisis cluster son las mismas que se correlacionan en el componente principal1 (CP1), y las variables que se agrupan para dar lugar al grupo dos, constituirían el denominado CP2 en el ACP realizado y que atribuíamos a una contribución fondo de los mismos.

*Fig. 4.1.11: Dendrograma metales pesados*



Todas las variables:

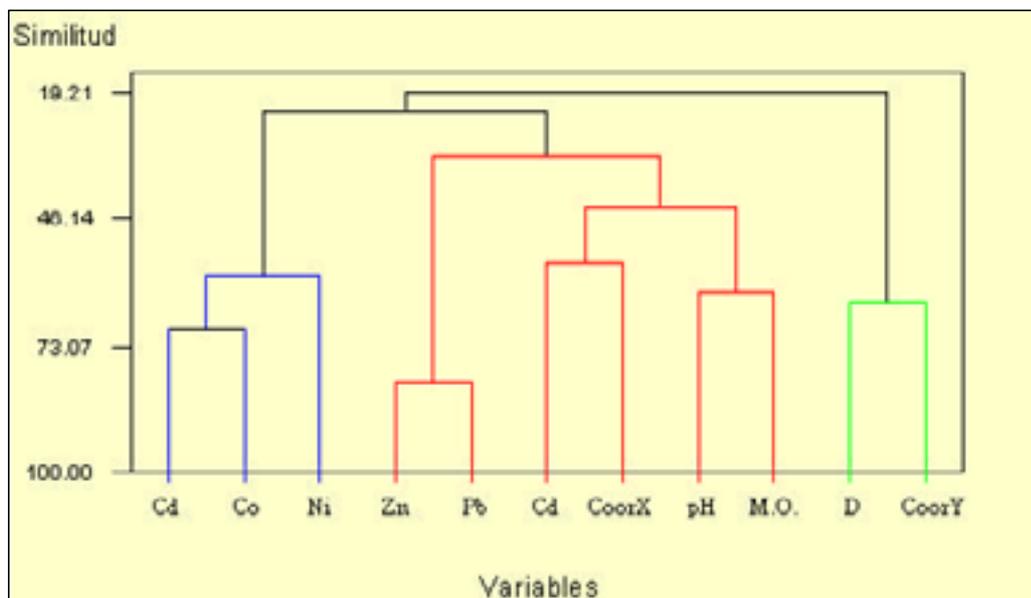
En la figura 4.1.12 se muestra el dendrograma que se obtiene cuando se consideran todas las variables.

Puede observarse que se producen cambios en el agrupamiento respecto al dendrograma correspondiente a los metales únicamente. En este caso hay dos grupos:

Grupo1: En él se produce el mayor agrupamiento de variables. Se encuentran todos los metales, pH, materia orgánica y la variable de posición X. Dentro de este grupo se distinguen dos subgrupos, en el señalado en azul en el dendrograma se mantiene la agrupación cadmio, cobalto y níquel. En el rojo se mantiene el cluster de cinc, plomo y cobre aunque ahora se les une un subgrupo constituido por el pH y la materia orgánica

Grupo 2: Formado por la distancia y la coordenada Y.

*Fig. 4.1.12: Dendrograma. Todas las variables*

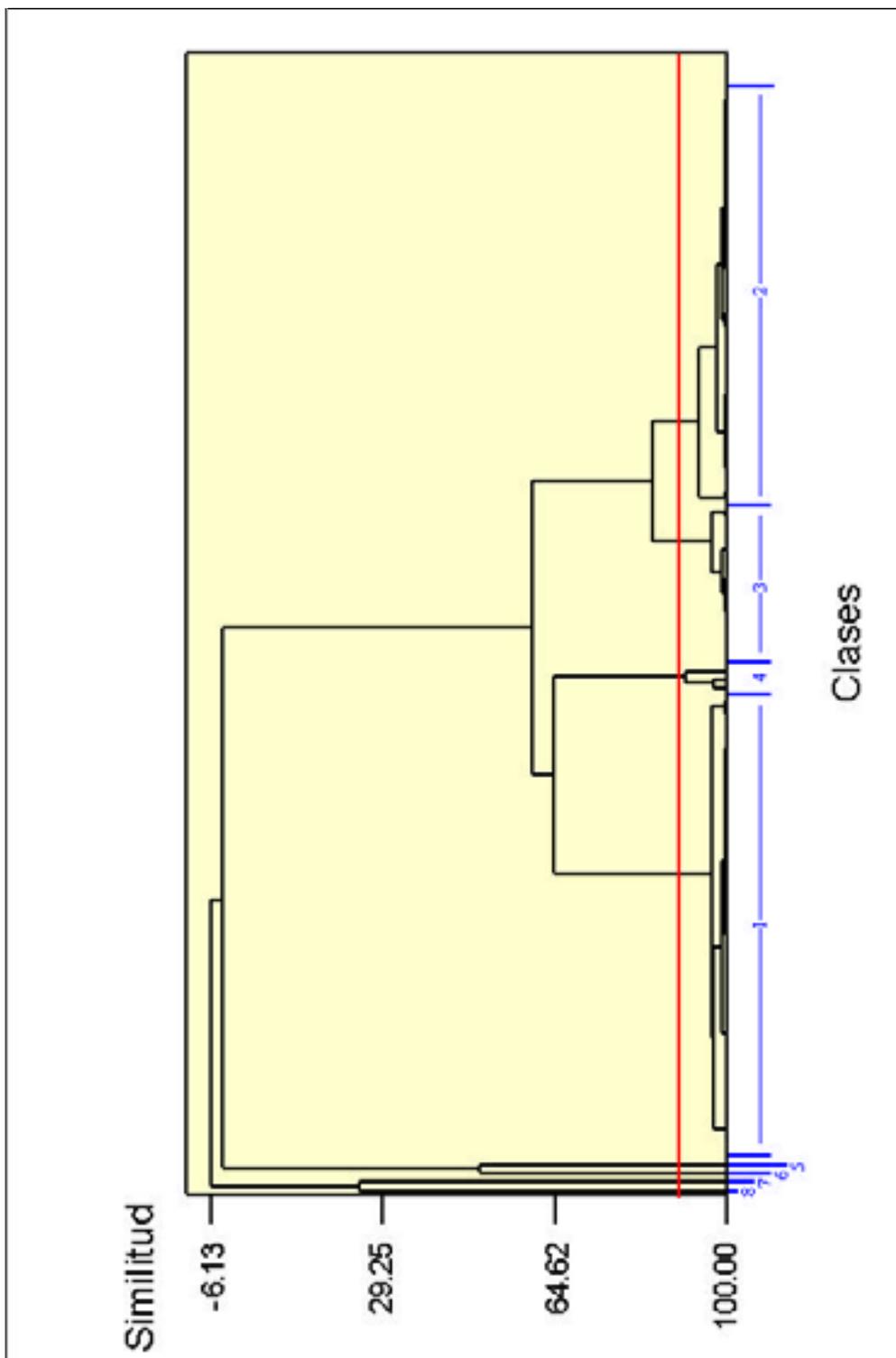


Agrupamiento por muestras:

El agrupamiento por muestras se ha realizado en función de las variables "metales pesados" con el fin de conocer, si hay agrupamiento de muestras en función de que presenten mayor o menor concentración en alguno de los metales estudiados.

La figura 4.1.13 muestra el dendrograma obtenido cuando se aplica el método Ward y se utiliza el cuadrado de la distancia euclídea como medida de similitud entre las muestras.

Fig. 4.1.13: Cluster todas la muestras



De todos los agrupamientos posibles, se ha seleccionado aquel que conduce al establecimiento de ocho clases diferentes, de las cuales solamente las tres primeras contienen un número apreciable de muestras.

En la tabla 4.1.14 se recogen el número de individuos que forman cada una de ellas, así como el valor medio correspondiente a cada variable considerada, en nuestro caso cinc, plomo, cadmio, cobre, níquel y cobalto.

*Tabla 4.1.14: Valores medios de metales pesados en cada clase*

Clase	Nº de muestras	Cinc mg/Kg	Plomo mg/Kg	Cobre mg/Kg	Cadmio mg/Kg	Níquel mg/Kg	Cobalto mg/Kg
1	55	1,25	0,64	0.12	0.23	0.12	0.002
2	51	1,43	0.66	0.09	0.14	0.28	0.004
3	21	1,00	0.83	0.17	7.29	0.44	0.014
4	3	23,52	30.30	0.84	0.20	0.22	0.004
5	1	0,73	0.10	0.033	0,00	0.30	0.65
6	1	11,71	1.12	0.25	1,94.10 <sup>3</sup>	0.73	0.29
7	1	1.05.10 <sup>3</sup>	47.63	0.16	0.32	0.29	0.001
8	1	8,78	26.32	6.99	0.61	0.45	0.005
Total	134						

De las ocho clases consideradas, solamente tres, las primeras, están formadas por un número apreciable de muestras (55, 51 y 21 respectivamente). Las clases 5, 6, 7, y 8 están constituidas por solo una muestra. Cada una de estas muestras se caracteriza por un contenido muy elevado en uno de los metales considerados, lo que hace que se separen muy rápidamente del resto.

A continuación se exponen las principales conclusiones extraídas del estudio de la tabla 4.1.14, para cada una de las ocho clases establecidas:

Clase 1: Es la más numerosa, formada por 55 elementos presenta niveles bajos para níquel y cobalto, e intermedio para el resto de los metales cuando se compara los valores con las otras dos clases más numerosas.

Clase 2: Agrupa 51 muestra caracterizadas por altos contenidos en cinc y bajos en cadmio respecto a las clases 1 y 3

Clase 3: Constituida por 21 muestras. Esta clase frente a las clases 2 y 3 presenta valores altos de plomo y cadmio.

Clase 5: Corresponde a la muestra C03. Es la muestra con más alto contenido en cobalto.

Clase 6: Está formada por la muestra D09 que tiene un contenido en cadmio de 1940mg/kg lo que la diferencia completamente del resto.

Clase 7: Corresponde a la muestra A06. Presenta un contenido en cinc elevadísimo, 1050 mg/Kg y el mayor contenido medio en plomo, 47,63 mg/ Kg, que induce su separación del resto.

Clase 8 Muestra F04. Se separa del resto debido a su contenido en cobre 6,993 mg/Kg muy superior al contenido medio del resto de las clases.

Clase 4: La forman las muestras: E09, E11 y E16. Estas muestras presentan como principal característica elevados contenidos en cinc, plomo y cobre, 23,5, 30,3 y 0,84 mg/Kg respectiva y bajos contenidos medios en níquel y cobalto.

Con el fin de determinar si las diferencias encontradas entre clases respecto a las variables analizadas, "metales pesados", son estadísticamente significativas a  $p < 0,05$  se ha realizado un test de comparación de medias, test de Duncan. Se ha realizado solo a las tres primeras clases, por ser las que concentran la práctica totalidad de las muestras analizadas.

Los resultados obtenidos muestran que no existen diferencias significativas entre las clases 1, 2 y 3 excepto en el caso del níquel en el que la clase 2 se separa de la clase 1 y 3. También se ha aplicado el test de Duncan a la variable D, distancia a la industria, no encontrando diferencias significativas entre clases.

Las clases 4, 5, 6, 7, y 8 que presentan contenidos elevados en alguno de los metales pesados, se encuentran todas localizadas en la zona situada en dirección Sur-Suroeste de la fábrica de ferroaleaciones, por lo que aún no tratándose de una zona extensa de concentraciones altas, indica una presencia puntual elevada en esa localización.

#### **4.1.6 DISPONIBILIDAD DE LOS METALES PESADOS: ESPECIACIÓN**

Se trata de determinar la forma química de los metales cinc, cadmio, plomo, cobre, níquel y cobalto dentro de la zona de Medina del Campo en la que se han detectado concentraciones más altas para estos metales. La caracterización resulta importante dado que el poder eco-tóxico de estos metales depende en gran medida de la forma química en que se encuentren.

Como procedimiento de extracción hemos elegido el diseñado por Tessier y col., 1979, que por medio de extracciones sucesivas divide a los metales en cinco fracciones:

1. Metales intercambiables
2. Metales unidos a carbonatos
3. Metales unidos a óxidos de hierro y manganeso
4. Metales unidos a materia orgánica y sulfuros
5. Metales residuales

##### **4.1.6.1 Selección de muestras**

Se ha seleccionado como zona de especiación, la zona de la cuadrícula muestreada para la determinación del contenido de metales en los extractos acéticos que presentaba un mayor número de unidades con contenidos en metales elevados.

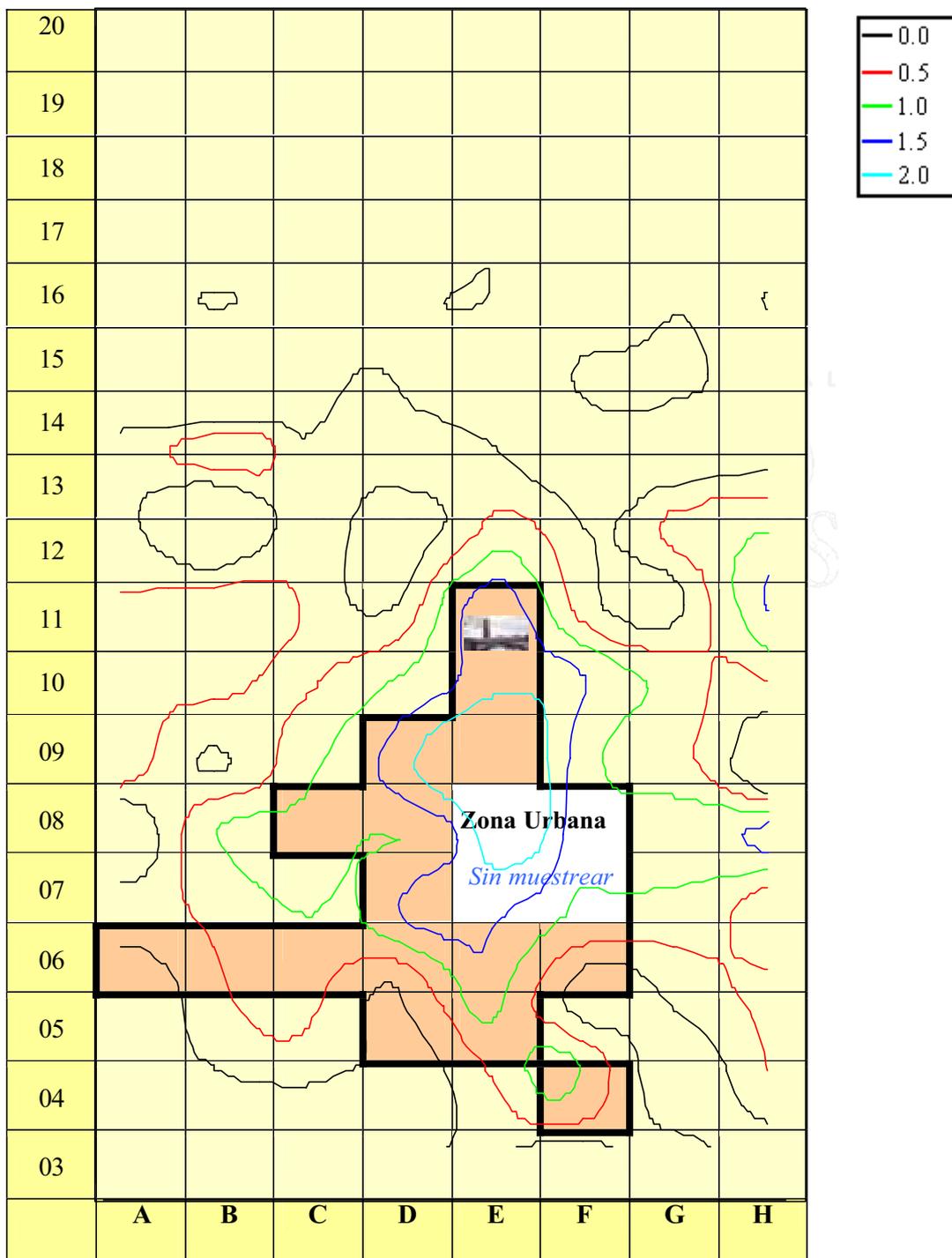
Esta zona, de acuerdo a los resultados obtenidos en el análisis de componentes principales realizado corresponde, a aquellos puntos de muestreo situados al Sur y Sur-Oeste de la industria y del núcleo urbano de Medina del Campo. No hay que olvidar que en esta zona se situaban la mayor parte de las muestras con valores de componente principal 1 más altos. En esta zona también se han localizado, al aplicar el análisis cluster, las clases con contenidos más altos en alguno de los metales pesados estudiados.

El número total de muestras seleccionadas para llevar a cabo la extracción secuencial es de 16 y su codificación es la siguiente:

A06, B06, C06, C08, D05, D06, D07, D08, D08, E05, E06, E09, E10, E11, F04, F06.

La figura 4.1.14 representa las muestra seleccionadas para llevar a cabo la especiación y su situación dentro de la cuadrícula de muestreo. También se han representado el mapa de mayores de cero del CP1 rotado. Puede apreciarse que las muestras seleccionadas corresponden a la zona de valores más altos, que corresponden a contenidos altos de plomo y cinc.

Fig. 4.1.14: Muestras seleccionadas en especiación



 Muestras sobre las que se ha aplicado la extracción secuencial

#### 4.1.6.2 Optimización de las condiciones de extracción

Aunque en esencia se ha mantenido la misma secuencia de especiación, los mismos reactivos (excepto en el quinto extracto) y la misma relación cantidad de suelo: volumen de reactivo extractante empleado, que los diseñados por Tessier y col. (1997) sí se han optimizado los tiempos de extracción empleados para las dos primeras fracciones.

La optimización se ha realizado modificando los tiempos de extracción de cantidades constantes de la muestra D09.

Tiempo de extracción para la fracción I:

Se ha realizado la extracción de la muestra con  $MgCl_2$  a 8 tiempos diferentes midiendo las concentraciones de cinc, cadmio, plomo y cobre en el extracto obtenido en cada caso. Los resultados se muestran en la tabla 4.1.15.

*Tabla 4.1.15: Fracción I: optimización del tiempo de extracción*

Tiempo de agitación (min)	Cinc (mg/Kg)	Cadmio (mg/Kg)	Plomo (mg/Kg)	Cobre (mg/Kg)
15	81.221	25.197	0.3976	0.7839
<b>30</b>	<b>103.98</b>	<b>25.451</b>	<b>0.524</b>	<b>0.9364</b>
45	83.635	1.695	0.3093	0.74595
60	91.286	2.125	0.35	10.727
75	102.379	3.074	0.35	10.727
90	11.039	24.135	0.4446	11.654
105	71.666	3.922	0.3073	0.7545
120	85.118	4.096	0.35	10.759

De los resultados se desprende que el tiempo de extracción óptimo en la primera extracción es de 30 minutos

Tiempo de extracción para la fracción II:

El procedimiento se ha llevado a cabo sobre ocho residuos diferentes, procedentes de la extracción con  $MgCl_2$  (30 minutos de agitación). Cada uno de ellos se trata con disolución de NaAcO (a pH 5,04 con HAcO) y se mantienen en agitación durante ocho tiempos diferentes (de una a ocho horas).

En la tabla 4.1.16 están recogidos los contenidos de los metales pesados en los extractos correspondientes. No se ha incluido los valores de cobre por resultar valores muy pequeños. Se observa que, si bien, las tasas de recuperación de los metales son mayores cuando se mantiene en agitación 4 horas, los valores obtenidos para dos horas de extracción son suficientemente elevados y supone un ahorro considerable de tiempo, por lo que consideraremos este tiempo como el más apropiado para la realización de esta etapa.

*Tabla 4.1.16: Fracción II. Optimización tiempo de agitación*

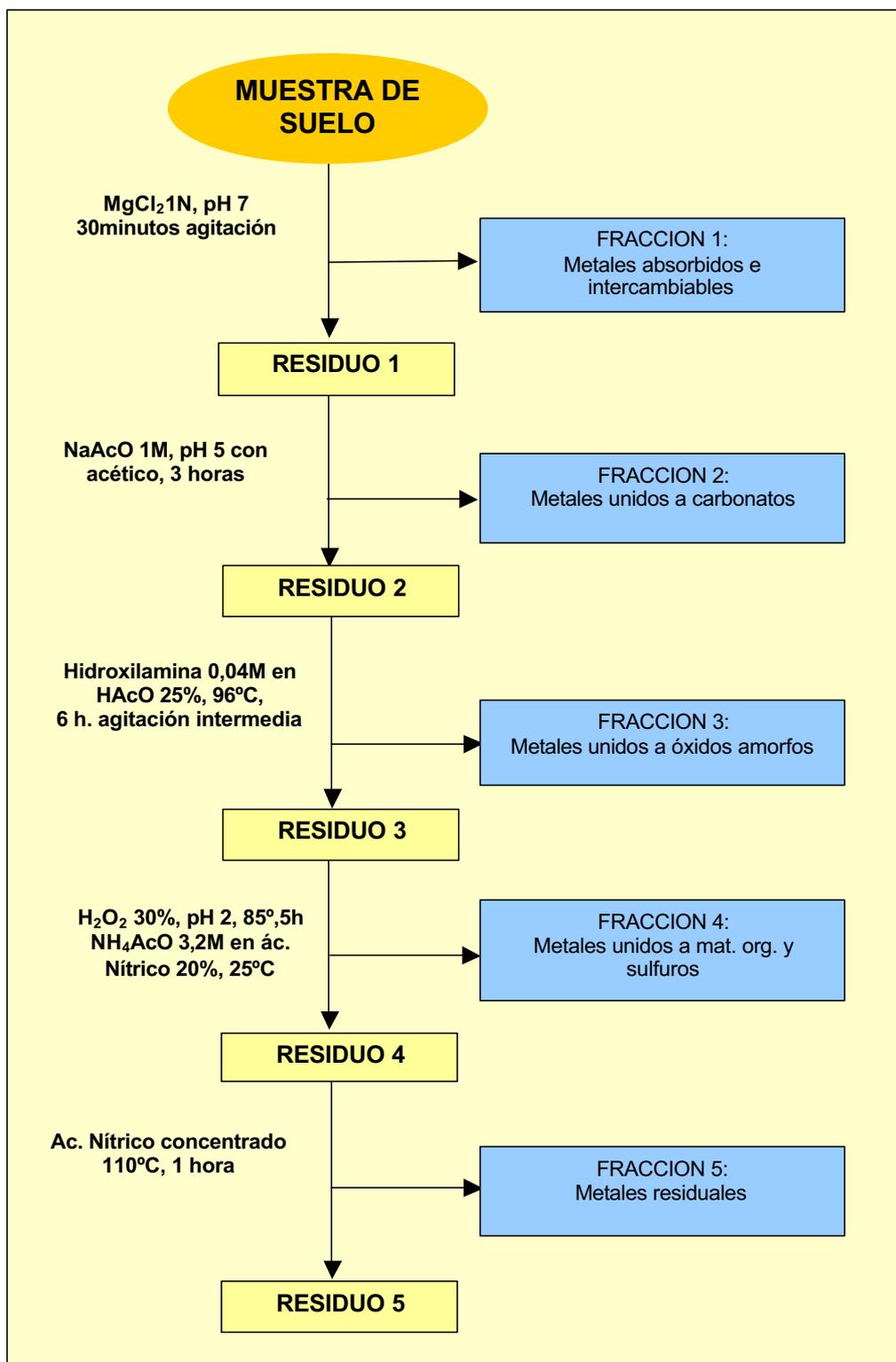
<b>Tiempo de agitación (horas)</b>	<b>Cinc (mg/Kg)</b>	<b>Cadmio (mg/Kg)</b>	<b>Plomo (mg/Kg)</b>
1	147.550	0.646	6.280
2	158.540	0.734	6.279
3	110.854	1.139	4.709
4	152.766	0.793	9.406
5	98.940	0.382	1.212
6	137.987	0.829	4.728
7	212.318	0.242	1.355
8	130.142	0.226	1.133

En consecuencia, tal y como se muestra en la figura 4.1.16 de forma esquemática, el proceso de extracción secuencial que adoptamos está constituido por cinco etapas que representan las mismas fracciones que las propuestas por Tessier y col..

Sin embargo, ha de tenerse en cuenta que en el esquema Tessier la última fracción se obtenía después de digestión con HF-HClO<sub>4</sub>, mientras que en nuestro caso se ha utilizado digestión con ácido nítrico concentrado hasta sequedad. Aunque es probable que esto suponga un porcentaje de recuperación inferior, hay que tener en cuenta, que esta fracción corresponde a los metales más ligados y por lo tanto con menos movilidad, por lo que la cantidad de metal que en principio no se extraiga en esta fracción es metal fuertemente ligado a los suelos, con un origen claramente antropogénico y poco ecotóxico dada su escasa movilidad, por lo que en principio, tiene un menor interés. Al extracto 5 se le ha denominado fracción residual.

Se han adaptado y optimizado las condiciones de extracción aplicadas.

*Fig. 4.1.15: Diagrama del proceso de extracción secuencial*



#### 4.1.6.3 Metales pesados en cada fracción

A partir los resultados obtenidos, para cada metal y muestra de suelo estudiada, (tablas 4.1.17 – 4.1.22) se han determinado los porcentajes de metal pesado presente en cada una de las etapas de extracción realizadas. También se ha determinado el contenido total en cinc (Zn total) como suma del contenido en cada fracción. Hay que indicar que aquellos valores inferiores al límite de detección de la técnica empleada figuran con n.d. (no detectado), y se han considerado 0 a la hora de determinar el % de metal presente en cada fracción.

Tabla 4.1.17: Contenido de cinc en cada fracción

Muestra	FRACCION										Zn* total
	1		2		3		4		5		
	Zn*	%Zn	Zn*	%Zn	Zn*	%Zn	Zn*	%Zn	Zn*	%Zn	
A06	11.66	9.65	770.8	66.02	202.3	17.32	51.06	4.37	30.73	2.63	1167
B06	9.862	10.32	4.978	5.21	12.26	12.83	35.40	37.04	33.06	34.60	95.57
C06	2.739	3.00	12.30	13.49	19.62	21.51	43.88	48.10	47.33	51.90	91.20
C08	2.117	1.93	27.49	25.07	7.834	7.15	36.92	33.67	35.27	32.17	109.6
D05	8.559	2.96	4.017	1.39	185.5	64.40	52.90	18.27	38.62	13.34	289.6
D06	1.600	0.05	n.d	0	5.657	0.17	3260	98.69	36.08	1.09	3303
D07	0.810	0.02	9.167	0.02	1.743	0.04	4204	99.12	25.47	0.6	4241
D08	22.68	3.13	112.4	15.54	471.3	65.15	73.08	10.10	43.96	6.08	723.5
D09	4.770	4.06	0.516	0.44	18.16	15.44	47.01	39.98	47.12	40.08	117.6
E05	0.740	0.50	n.d	0	15.37	10.29	72.95	48.85	60.28	40.36	149.3
E06	0.800	0.02	4.874	0.14	66.62	1.88	3423	96.80	40.73	1.15	3536
E09	9.200	0.03	51.20	0.16	2773	8.72	2874	90.54	175.1	0.55	31803
E10	2.860	0.06	4.702	0.10	166.3	3.69	4294	95.21	42.28	0.94	4510
E11	6.910	3.97	15.98	9.18	25.93	14.89	70.74	40.63	54.53	31.32	174.1
F04	6.080	0.26	1.247	0.05	9.608	0.41	2253	97.21	47.85	2.06	2318
F06	1.390	0.05	1.757	0.06	14.85	0.51	2845	97.79	46.25	1.59	2909

Zn\*.- concentración expresada en mg/Kg de muestra seca

Tabla 4.1.18: Contenido de cadmio en cada fracción

MUESTRA	FRACCION										Cd* total
	1		2		3		4		5		
	Cd*	%Cd	Cd*	%Cd	Cd*	%Cd	Cd*	%Cd	Cd*	%Cd	
A06	0,140	1.94	0,323	4.40	0,453	6.17	1,060	14.42	5,369	73.07	7.348
B06	n.d	0	0,146	2.82	0,187	3.61	n.d	0	4,834	93.56	5.166
C06	0,330	3.48	0,358	3.75	0,240	2.52	2,614	27.37	6,006	62.89	9.550
C08	n.d	0	0,412	5.1	0,172	2.13	1,060	13.12	6,435	78.535	8.079
D05	0,220	4.24	0,106	2.07	0,412	8.05	0,886	17.31	3,499	68.33	5.121
D06	0,040	1.83	0,015	0.68	0,066	2.95	n.d	0	2,118	94.53	2.241
D07	2,70	40.20	0,545	8.11	0,214	3.19	n.d	0	3,256	48.49	6.714
D08	4,980	52.06	0,345	3.6	0,665	6.94	0,332	3.47	3,248	33.92	9.575
D09	n.d	0	0,212	3.55	0,214	3.58	1,992	33.34	3,749	62.75	5.975
E05	0,330	1.74	0,368	1.93	0,240	1.26	11,92	62.34	6,258	32.74	19.12
E06	n.d	0	0,439	11.54	0,457	12.02	n.d	0	2,907	76.44	3.803
E09	2,910	30.37	0,521	5.44	0,806	8.42	n.d	0	5,340	55.77	9.575
E10	2,200	0.49	0,424	0.09	0,846	0.19	443,1	98.72	2,281	0.51	448.9
E11	3,000	35.3	0,321	3.78	0,174	2.05	1,282	15.09	3,722	43.78	8.497
F04	2,380	17.11	0,214	1.54	0,166	1.19	0	0	11,174	80.17	13.940
F06	0,520	5.94	0,112	1.28	0,176	2.01	0	0	7,913	90.76	8.718

Cd\*.- concentración expresada en mg/kg de muestra seca

*Tabla 4.1.19: Contenido de plomo en cada fracción*

MUESTRA	FRACCION										Pb* total
	1		2		3		4		5		
	Pb*	%Pb	Pb*	%Pb	Pb*	%Pb	Pb*	%Pb	Pb*	%Pb	
A06	6,07	1.75	95,175	27.42	212,201	61.13	32,201	9.28	1,459	0.42	347.103
B06	0,95	3.64	1,109	4.26	5,849	22.43	4,846	18.59	13,714	52.60	26.072
C06	0,29	0.42	6,334	9.03	2,5547	3.63	23,024	32.83	37,925	54.08	70.124
C08	0,29	0.56	19,986	38.89	4,753	11.19	17,996	35.02	8,372	16.29	51.395
D05	1,2	1.81	0	0	19,937	30.19	42,452	64.29	2,443	3.70	66.03
D06	0,14	0.032	0	0	11,78	2.66	419,541	94.73	11,408	2.58	442.87
D07	0	0	1,429	0.91	0,401	0.08	487,521	99.4	1,116	0.23	490.47
D08	3,12	1.91	8,564	5.23	115,45	70.55	34,075	20.82	2,441	1.49	163.653
D09	0,32	0.71	0	0	6,981	15.60	34,062	76.12	3,384	7.56	44.744
E05	0,25	0.22	2,254	0.22	22,968	19.93	63,314	54.94	28,459	24.69	115.243
E06	0,2	0.22	1,701	1.86	48,134	52.54	28,659	31.28	12,92	14.10	91.611
E09	5,36	2.23	39,982	16.60	11,23	4.68	37,839	15.77	145,662	60.72	239.910
E10	1,76	0.12	3,936	0.27	43,84	3.02	1323,49	91.07	80,262	5.52	1453.292
E11	2,96	10.85	142,015	46.75	34,352	11.31	77,09	25.38	17,372	5.72	303.789
F04	0,57	0.18	0	0	21,886	7.06	256,948	82.85	30,734	9.91	310.138
F06	0,9	0.66	7,043	5.19	76,836	56.65	31,265	23.05	19,582	14.44	135.625

Pb\*.- concentración expresada en mg/Kg de muestra seca

*Tabla 4.1.20: Contenido de cobre en cada fracción*

MUESTRA	FRACCION										Cu* total
	1		2		3		4		5		
	Cu*	%Cu	Cu*	%Cu	Cu*	%Cu	Cu*	%Cu	Cu*	%Cu	
A06	n.d	0	n.d	0	1,280	5.30	20,36	84.38	2,488	10.31	24.12
B06	0,170	0.94	1,259	7.17	n.d	0	11,71	66.67	4,428	25.22	17.56
C06	0,030	0.1	0,184	0.69	0,322	1.20	9,817	36.58	16,49	61.45	26.83
C08	0,170	1.1	0,387	2.44	0,863	5.46	5,320	33.63	9,077	57.38	15.82
D05	0,330	2.91	n.d	0	2,513	22.34	5,298	47.09	3,112	27.66	11.25
D06	0,030	0.14	n.d	0	1,186	4.85	7,521	30.75	15,72	64.26	24.46
D07	n.d	0	n.d	0	n.d	0	473,2	98.80	5,756	1.20	479.0
D08	2,620	11.29	0,757	3.27	4,836	20.86	9,391	40.51	5,581	24.08	23.18
D09	0,040	0.23	0,746	4.13	2,248	12.47	9,203	51.02	5,791	32.11	18.04
E05	0,100	0.32	0,198	0.65	0,144	0.47	15,09	49.18	15,16	49.39	30.69
E06	0,020	0.049	0,178	0.36	1,131	2.29	29,22	59.16	18,84	38.14	49.39
E09	1,230	4.15	0,461	1.55	0,649	2.18	13,78	46.41	13,57	45.70	29.69
E10	1,900	4.79	0,124	0.31	4,615	11.61	10,15	25.53	22,95	57.75	39.75
E11	0,920	5.71	n.d	0	n.d	0	7,636	47.58	7,496	46.71	16.05
F04	0,800	0.12	n.d	0	2,080	0.30	673,6	98.45	7,706	1.13	684.2
F06	n.d	0	n.d	0	2,086	9.03	9,909	42.90	11,10	48.07	23.10

Cu\*.- concentración expresada en mg/Kg de muestra seca

Tabla 4.1.21: Contenido de níquel en cada fracción

MUESTRA	FRACCION										Ni total
	1		2		3		4		5		
	Ni*	%Ni	Ni*	%Ni	Ni*	%Ni	Ni*	%Ni	Ni*	%Ni	
A06	1,140	13.79	3,922	47.34	2,488	30.03	n.d	0	0,732	8.84	8.284
B06	0,330	2.45	0,343	2.51	2,845	20.85	8,634	63.30	1,485	10.89	13.641
C06	0,150	0.71	0,289	1.33	1,638	7.56	13,57	62.66	6,006	27.74	21.651
C08	0,230	1.00	0,692	3.04	1,725	7.59	18,78	82.61	1,308	5.75	22.734
D05	0,350	2.34	0,095	0.64	9,860	66.17	4,596	30.85	n.d	0	14.900
D06	0,190	0.06	0,198	0.07	3,247	1.08	293,2	97.15	4,973	1.65	301.850
D07	0,350	17.01	0,145	7.00	0,941	45.43	n.d	28.18	0,049	2.36	2.070
D08	0,490	2.04	0,228	0.95	7,601	31.65	13,69	56.93	2,030	8.44	24.046
D09	0,240	1.58	0,345	2.22	9,060	58.51	4,494	29.03	1,341	8.66	15.484
E05	0,070	0.23	0,167	0.57	5,650	19.22	20,01	68.07	3,499	11.90	29.394
E06	0,070	0.06	0,020	0.02	6,226	4.58	126,7	93.14	3,030	2.22	136.040
E09	n.d	0	0,182	0.12	21,18	14.39	116,8	79.27	9,180	6.23	147.315
E10	0,420	0.21	0,408	0.21	15,88	8.02	172,9	87.29	8,472	4.28	198.061
E11	0,630	2.23	0,013	0.05	8,122	28.58	15,73	55.37	3,912	13.77	28.416
F04	0,940	0.77	0,194	0.16	5,383	4.38	115,5	93.95	0,921	0.75	122.969
F06	0,220	0.10	0,141	0.07	4,335	2.04	208,1	97.79	n.d	0	212.776

Ni\*.- concentración expresada en mg/Kg de muestra seca

Tabla 4.1.22: Contenido de cobalto en cada fracción

MUESTRA	FRACCION										Co total
	1		2		3		4		5		
	Co*	%Co	Co*	%Co	Co*	%Co	Co*	%Co	Co*	%Co	
A06	0,117	9.98	1,059	90.01	n.d	0	n.d	0	n.d	0	1.177
B06	0,036	13.80	0,224	86.19	n.d	0	n.d	0	n.d	0	0.259
C06	n.d	0	0,252	25.16	n.d	0	0,409	40.72	0,343	34.14	1.004
C08	0,091	7.16	1,191	92.82	n.d	0	n.d	0	n.d	0	1.283
D05	0,045	3.85	0,167	14.02	0,979	82.13	n.d	0	n.d	0	1.192
D06	0,035	9.25	0,081	21.47	0,262	69.28	n.d	0	n.d	0	0.378
D07	0,146	54.44	0,122	45.56	n.d	0	n.d	0	n.d	0	0.268
D08	n.d	0	3,132	90.24	0,339	9.76	n.d	0	n.d	0	3.471
D09	0,024	0.75	0,158	4.98	0,918	28.88	2,080	65.39	n.d	0	3.181
E05	0,003	0.41	0,746	99.59	n.d	0	n.d	0	n.d	0	0.749
E06	n.d	0	0,053	13.71	0,336	86.29	n.d	0	n.d	0	0.389
E09	n.d	0	0,278	1.85	n.d	0	n.d	0	14,716	98.15	14.99
E10	n.d	0	0,160	100.00	n.d	0	n.d	0	n.d	0	0.166
E11	n.d	0	n.d	0	n.d	0	n.d	0	n.d	0	0
F04	0,040	0.27	0,199	1.21	0,416	2.52	15,829	96.00	n.d	0	16.48
F06	0,020	2.61	0,072	7.80	0,827	89.59	n.d	0	n.d	0	0.923

Co\*.- concentración expresada en mg/Kg de muestra seca

#### 4.1.6.4 Contenido medio de los metales pesados en cada fracción

El análisis estadístico de los resultados obtenidos, permite determinar el contenido medio de cada metal en los cinco extractos considerados. Los resultados de este estudio son los correspondientes a la tabla 4.1.23.

*Tabla 4.1.23: Contenido de metales pesados en cada fracción. Resumen estadístico*

Metal	Fracción	Media (%)	Mediana (%)	Mínimo (%)	Máximo (%)	Rango	Desv. Estand.	Varianza
Cinc	1	2.50	1.22	0.02	10.32	10.30	3.301	10.895
	2	8.55	0.30	0.00	66.02	66.02	17.036	290.226
	3	15.28	9.51	0.04	65.15	65.11	20.489	419.78
	4	59.77	48.47	4.37	99.12	94.75	35.547	1263.62
	5	16.28	4.36	0.55	51.90	51.35	18.502	342.311
Cadmio	1	12.17	2.71	0.00	52.06	52.06	17.309	299.597
	2	3.89	3.68	0.09	11.54	11.45	2.918	8.514
	3	4.14	3.07	0.19	12.02	11.83	3.253	10.583
	4	17.82	8.30	0.00	98.72	98.72	27.48	755.271
	5	62.27	65.61	0.55	51.90	51.35	18.502	342.311
Plomo	1	1.582	0.61	0.00	10.85	10.85	2.677	7.164
	2	9.79	3.06	0.00	46.75	46.75	14.950	223.366
	3	23.29	13.45	0.08	70.55	70.47	23.680	560.931
	4	48.46	33.93	9.28	99.40	90.12	31.570	996.671
	5	17.13	8.73	0.23	60.72	40.49	20.340	413.866
Cobre	1	1.99	0.275	0.00	11.29	11.29	3.137	9.840
	2	1.27	0.335	0.00	7.17	7.17	2.036	4.146
	3	6.15	3.57	0.00	22.34	22.34	7.278	52.970
	4	53.67	47.33	25.53	98.80	73.27	22.575	509.635
	5	36.91	41.92	1.13	64.26	63.13	20.545	422.101
Níquel	1	2.79	0.88	0.00	17.01	17.01	5.037	25.374
	2	4.14	0.61	0.02	47.34	47.32	11.660	135.955
	3	21.88	16.81	1.08	66.17	65.09	20.268	410.809
	4	64.10	65.68	0.00	97.79	97.79	29.386	863.521
	5	7.09	5.99	0.00	27.74	27.74	7.037	49.521
Cobalto	1	6.41	0.58	0.00	54.44	54.44	13.555	183.742
	2	43.4	23.3	0.00	100.00	100.00	41.390	1713.137
	3	23.03	0	0.00	89.59	89.59	36.026	1297.889
	4	12.63	0	0.00	96.00	96.00	28.979	839.796
	5	8.27	0	0.00	98.15	98.15	25.436	647.011

En el estudio de los contenidos medios de cada metal en cada una de las cinco fracciones se obtiene:

Fracción I. Metales Intercambiables: Todos los metales, a excepción del cadmio y el cinc están presentes en esta fracción en pequeñas concentraciones. En todos los casos es inferior al 3%.

Fracción II. Metales unidos a carbonatos: La tasa de recuperación para el cinc, plomo níquel es superior a la obtenida en la fracción I, aunque no supera el

10%. En el caso del cadmio la situación es la inversa, hay mayor cantidad presente en el primer extracto que en el segundo, respecto al cobre, se obtienen valores similares.

El porcentaje medio de cobalto es excepcionalmente alto (43,4%), aunque esto no supone en valor absoluto concentraciones elevadas para este metal, ya que son porcentajes relativos a concentraciones totales muy pequeñas.

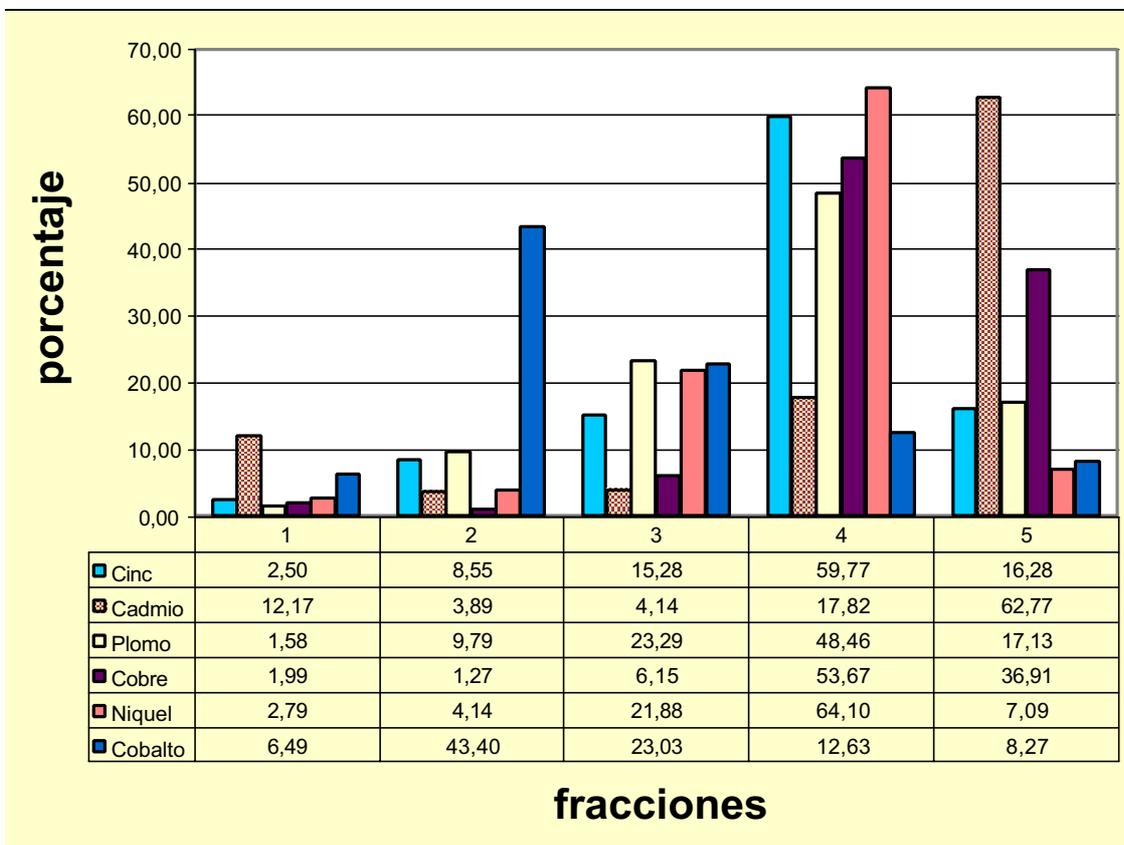
Fracción III. Metales unidos a óxidos amorfos Los porcentajes medios para plomo, níquel y cobalto, del 15% para el cinc y bastante más bajos para el cadmio y el cobre.

Fracción IV. Metales unidos a materia orgánica A esta fracción corresponde la mayor tasa de recuperación para la mayor parte de los metales. Cinc, plomo, cobre y níquel presentan unos valores medios comprendidos en el intervalo 48- 64% mientras que para el cadmio y el cobalto los porcentajes bajan hasta el 17,82% y 12,63% respectivamente.

Fracción V. Residual El porcentaje de recuperación es inferior, salvo en el caso del cadmio, a los valores obtenidos en la fracción cuarta.

En la figura 4.1.16 se analiza mediante un diagrama de barras las diferentes tasas de recuperación obtenidas para los seis metales considerados en el proceso de extracción secuencial.

*Fig. 4.1.16: Tasas de recuperación de metales. Extracción secuencial*



En prácticamente todas las fracciones se observa un comportamiento diferente del cadmio y del cobalto al resto de los metales considerados.

Si estudiamos el orden de extractabilidad de los distintos reactivos extractantes utilizados en cada secuencia del proceso para cada uno de los metales considerados, se obtienen los siguientes resultados:

Cinc :  $1 < 2 < 3 \cong 5 < 4$

Cadmio:  $2 < 3 < 1 < 4 < 5$

Plomo:  $1 < 2 < 5 < 3 < 4$

Cobre:  $2 < 1 < 3 < 4 < 5$

Níquel:  $1 < 2 < 5 < 3 < 4$

Cobalto:  $1 < 5 < 4 < 3 < 2$

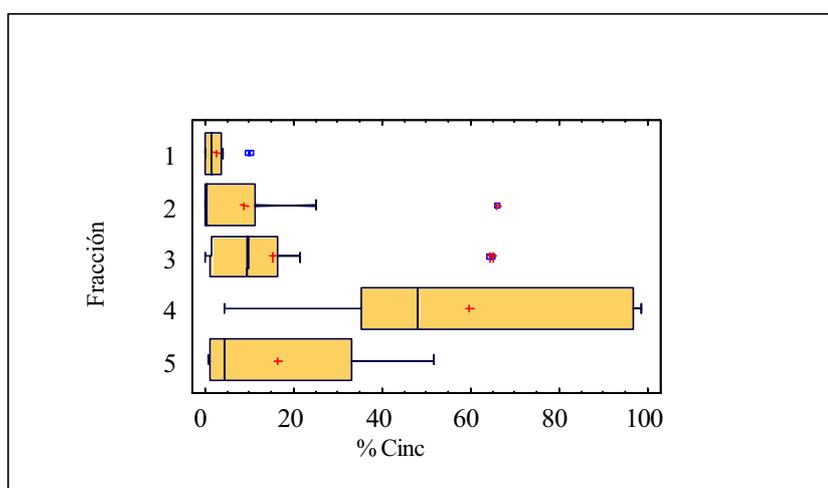
Cinc, plomo y níquel se extraen en el mismo orden en las distintas fracciones, siendo mayoritaria su presencia en la fracción 4.

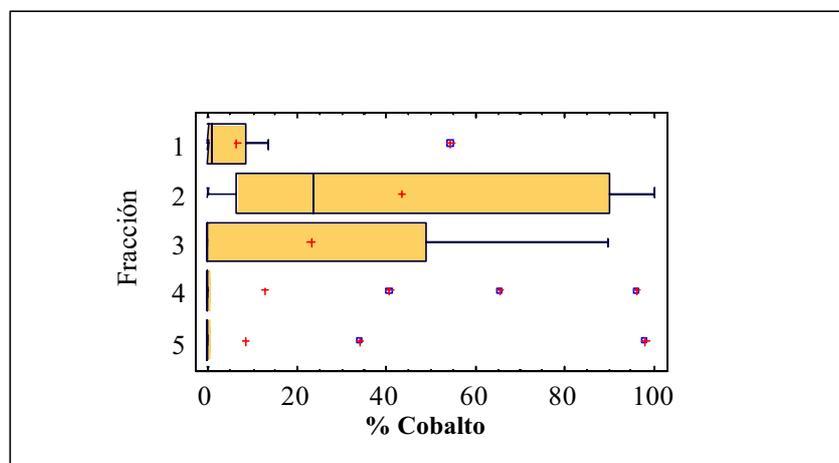
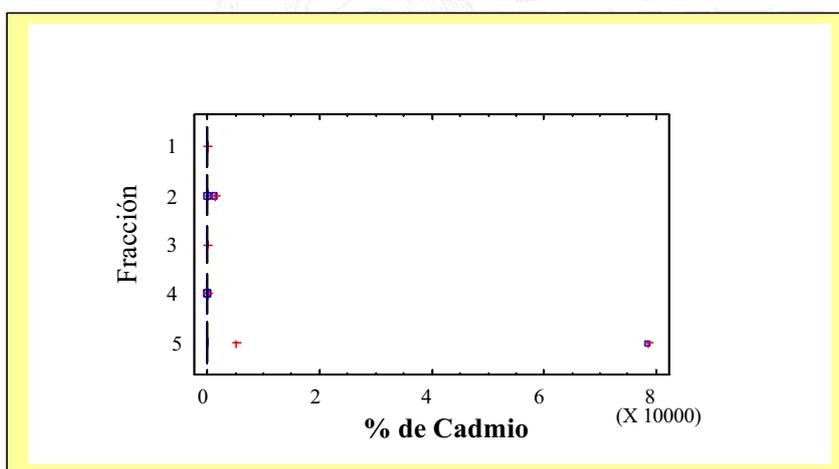
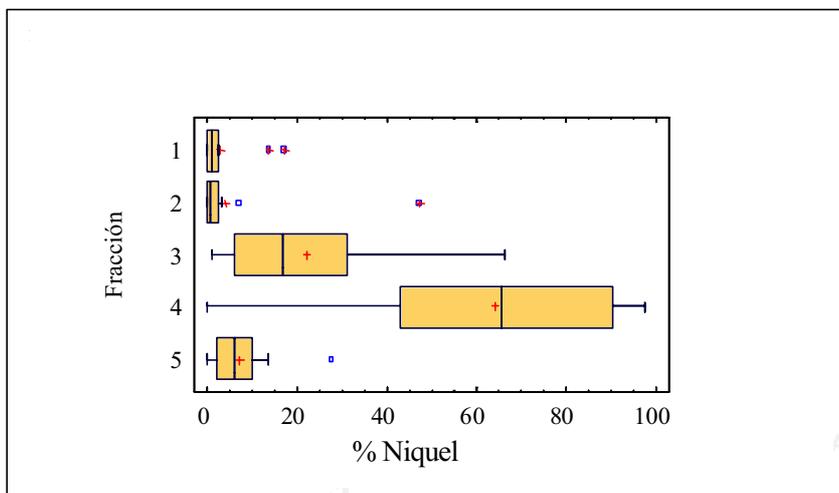
Para el cadmio y el cobre la fracción mayoritaria es la residual lo que indica que se trata de metales con poca movilidad ya que se encuentra formando parte de los compuestos más inertes.

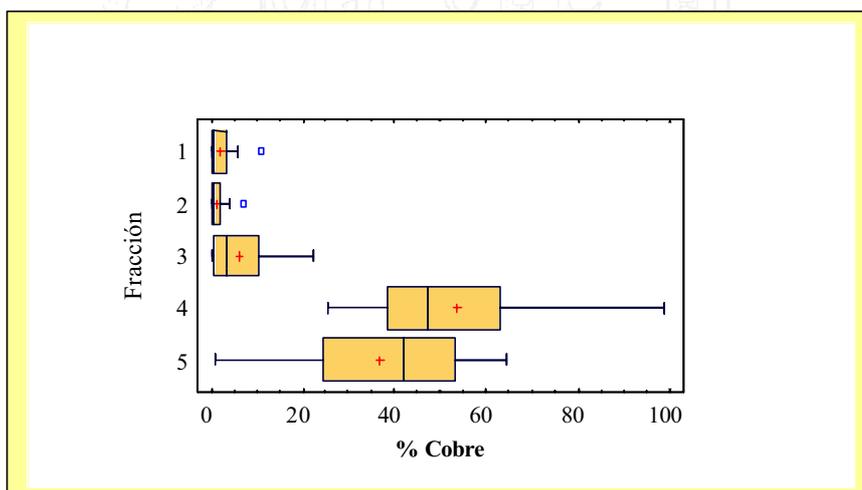
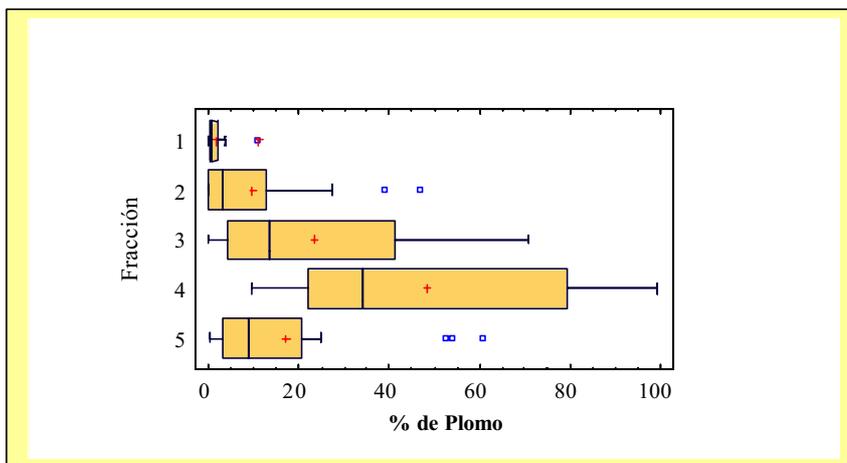
Las consideraciones anteriores se han realizado teniendo en cuenta, únicamente, los valores promedios obtenidos para cada metal en cada fracción. No se ha tenido en cuenta la variabilidad observada entre las muestras y que gráficamente se pone de manifiesto en los diagramas box-plot para cada metal y correspondientes a la figura 4.1.17.

En alguna de las muestras el orden de extractabilidad establecido para los valores medios cambia y por tanto no es generalizable.

*Fig. 4.1.17: Box-plot de metales en cada fracción*







## **4.2 NIVELES FONDO Y DE REFERENCIA DE METALES PESADOS EN SUELOS NO CONTAMINADOS DE LA ZONA DE MEDINA DEL CAMPO**

Con este estudio se pretende conocer los niveles fondo y los niveles de referencia de metales pesados en suelos de la provincia de Valladolid en las proximidades de la localidad de Medina de Campo, así como, ampliar el conocimiento sobre su distribución y su relación con distintos parámetros químico-físicos del suelo.

### **4.2.1 MUESTREO**

La toma de muestras para la determinación de los niveles fondo se ha realizado en el periodo comprendido entre Noviembre de 2000 y finales de Octubre de 2001. En la planificación del muestreo se ha tenido en cuenta los resultados obtenidos anteriormente (apartado 4.1), de forma que no se han tomado muestras en la zona que presentaba contenidos de metales superiores a la media y que corresponde a la localización de las muestras sobre las que se aplicó la extracción secuencial. En todos los casos se ha realizado una inspección previa del terreno de cara a seleccionar muestras de las unidades edáficas más representativas de la zona. Se marcaba la posición de los puntos de muestreo mediante un sistema GPS y posteriormente se tomaban las muestras siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3.2.1 del presente trabajo.

En general, se han tomado dos muestras en cada punto, cada una de ellas correspondientes a un perfil, indicado con las letras A y B. El número total de muestras tomadas es de 61, correspondientes a 32 puntos de muestreo diferentes.

Las muestras se identifican mediante un código formado por cuatro dígitos y una letra final. El primer dígito, 5, hace referencia la zona de muestreo, en este caso Medina del Campo, el segundo varía del 1 al 5 e indica la unidad edáfica a la que pertenece la muestra:

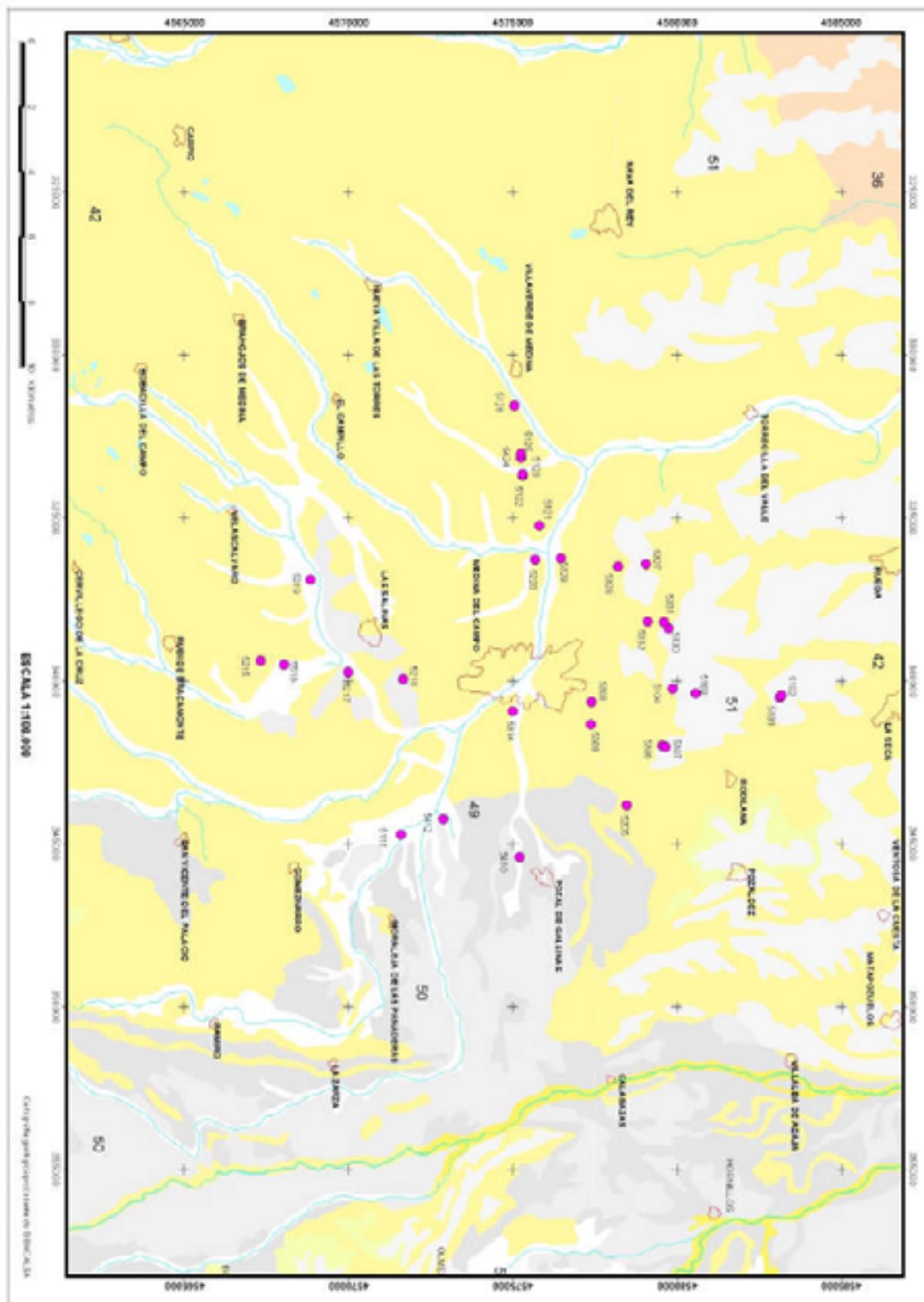
Terraza	1
Arenas	2
Campiña	3
Fondo de Valle (zonas encharcadas)	4
Zona endorreica (zonas más salinas)	5

Las 2 cifras siguientes indican el orden de extracción de la muestra y por último, la letra (A o B) que aparece en la codificación indica el horizonte.

De forma gráfica puede visualizarse la localización de los puntos muestreados en el mapa correspondiente a la figura 4.2.1.

Una descripción detallada de las muestras que incluye su localización, las coordenadas UTM (X,Y), la fecha de obtención y su código identificativo puede consultarse en la tabla A.1.5 situada en anexos así como, fotografías de puntos de muestreo característicos, en el que se aprecian los diferentes tipos de unidades muestreadas y los perfiles tomados (Figuras A.1.22, A.1.23, A.1.24, A.1.25, A.1.26).

Fig. 4.2.1: Localización geográfica de puntos de muestreo del segundo estudio.



#### 4.2.2 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DE LOS SUELOS DE MEDINA DEL CAMPO

Se ha llevado a cabo, la determinación analítica de 14 parámetros según los métodos descritos en el capítulo 3. Además del contenido en metales pesados se han determinado una serie de parámetros físico-químicos característicos del suelo. Estos parámetros son: pH<sub>1</sub>, pH<sub>2</sub>, conductividad, %materia orgánica; %CO<sub>3</sub>; arena gruesa (AG), arena fina (AF), limo grueso (LG), limo fino (LF), Arcilla (Arc), Ca, Mg, Na y K,

Los valores obtenidos en cada muestra tomada, están recogidos en la tabla 4.2.1 y 4.2.2.

*Tabla 4.2.1: Parámetros físico- químicos de los suelos*

Muestra	pH <sub>1</sub>	pH <sub>2</sub>	Cond. μS/cm	%mo	%CO <sub>3</sub>	AG %	AF %	LG %	LF %	Arc %	Ca mg/g	Mg mg/g	Na mg/g	K mg/g
5101A	8,52	7,54	241	1,39	0,85	39,90	12,82	13,05	9,30	24,92	1,17	0,64	0,10	0,13
5101B	8,22	7,46	216	1,03	5,46	25,90	8,05	8,15	6,70	51,20	5,93	0,12	0,21	0,13
5102A	8,10	7,34	207	1,73	2,18	38,80	24,58	11,32	11,03	14,27	1,15	0,16	0,10	0,23
5102B	8,41	7,48	198	0,66	2,57	65,05	4,60	4,43	7,05	18,88	2,39	0,10	0,09	0,07
5103A	8,59	7,63	224	1,64	2,09	38,40	17,48	10,12	10,43	23,57	5,89	0,12	0,08	0,16
5103B	8,21	7,51	254	0,74	2,09	24,60	26,57	4,97	7,63	36,23	9,43	0,30	0,09	0,14
5103L	8,12	7,47	1130	0,14	77,55	2,10	48,95	6,75	32,27	9,93	10,44	0,23	0,16	0,13
5104A	8,34	7,60	190	1,00	0,24	45,20	26,03	6,00	7,00	15,77	1,71	0,10	0,07	0,06
5104B	6,79	6,87	104	0,49	0,16	63,15	6,35	6,30	7,35	16,85	0,19	0,04	0,06	0,03
5205A	6,75	6,66	81	0,41	0,00	78,95	4,08	3,27	4,65	9,05	0,83	0,13	0,02	0,10
5306A	8,36	7,59	213	1,42	13,80	28,45	22,38	6,20	17,37	25,60	6,44	0,21	0,04	0,42
5306B	8,59	7,55	175	0,33	11,18	37,95	18,30	5,00	12,10	26,65	8,96	0,21	0,10	0,13
5307A	8,39	7,61	230	1,80	19,05	22,50	14,70	9,85	27,67	25,28	6,40	0,37	0,00	0,58
5307B	8,28	7,65	198	0,84	16,26	30,90	12,08	6,17	22,05	28,80	6,14	0,21	0,03	0,17
5308A	8,38	7,39	180	1,35	0,85	42,85	24,17	7,40	9,80	15,77	2,99	0,12	0,05	0,15
5308B	8,31	7,62	280	1,06	1,58	43,95	24,50	5,87	10,32	15,35	4,79	0,14	0,06	0,15
5309A	8,48	7,50	249	2,11	6,18	31,75	15,18	7,13	19,62	26,32	8,80	0,25	0,20	0,17
5309B	8,54	7,57	269	0,87	1,69	21,95	20,02	11,65	24,78	21,60	6,06	0,27	0,22	0,11
5410A	6,66	6,27	182	1,39	0,42	67,35	18,43	0,95	2,55	10,72	4,76	0,75	2,48	0,28
5410B	10,22	9,20	1026	0,16	3,42	48,80	10,03	5,95	9,65	25,57	0,40	0,06	0,03	0,05
5111A	5,73	6,07	94	0,43	0,00	78,65	5,18	3,12	4,58	8,47	0,03	0,01	0,00	0,04
5111B	6,14	6,68	68	0,12	0,00	75,00	9,48	2,87	3,78	8,87	0,07	0,01	0,01	0,04
5412A	7,78	7,55	239	1,98	0,61	55,55	25,05	2,87	4,95	11,58	0,03	0,13	0,02	0,22
5412B	10,05	9,44	942	0,18	1,31	38,80	25,45	4,68	5,70	25,37	6,51	0,74	2,01	0,17
5313A	6,81	7,05	126	0,89	0,35	58,20	17,45	3,23	4,60	16,52	0,85	0,19	0,01	0,17
5313B	6,87	6,97	126	0,44	0,35	47,10	21,10	5,00	7,15	19,65	2,03	0,37	0,01	0,15
5314A	8,36	7,82	215	1,02	13,06	59,55	15,20	3,75	6,27	15,23	4,08	0,17	0,01	0,28
5314B	8,47	7,82	195	0,52	0,18	64,90	11,68	3,85	5,17	14,40	3,15	0,17	0,13	0,28
5215A	7,51	7,44	237	1,05	0,17	61,50	18,45	3,23	4,85	11,97	0,85	0,11	0,01	0,07
5215B	8,40	7,68	169	0,37	0,52	65,55	17,62	1,65	3,33	11,85	1,83	0,07	0,03	0,05
5516A	6,50	6,82	115	1,33	0,00	47,35	19,75	4,78	5,77	22,35	0,24	0,10	0,08	0,05
5516B	10,06	9,44	985	0,30	3,39	46,10	19,95	5,55	6,75	21,65	4,02	1,06	2,07	0,15
5217A	6,72	7,02	100	0,99	0,09	61,00	21,83	1,75	2,97	12,45	0,35	0,16	0,01	0,15
5217B	7,10	7,07	118	0,24	0,78	48,90	15,18	9,87	11,30	14,75	1,42	0,93	0,03	0,08
5218A1	7,01	6,96	122	1,31	0,26	47,75	24,67	3,93	5,65	18,00	1,17	0,66	0,01	0,07
5218A2	6,92	6,90	111	0,70	0,70	45,45	13,78	5,45	8,72	26,60	2,16	1,08	0,03	0,10

## Determinación de metales pesados en suelos de Medina del Campo

Muestra	pH <sub>1</sub>	pH <sub>2</sub>	Cond. μS/cm	%mo	%CO <sub>3</sub>	AG %	AF %	LG %	LF %	Arc %	Ca mg/g	Mg mg/g	Na mg/g	K mg/g
5218B	7,75	7,44	125	0,10	0,26	57,70	16,63	2,15	3,95	19,57	1,37	0,29	0,03	0,11
5219A	5,96	6,31	86	0,32	0,09	71,75	11,50	4,40	4,08	8,27	0,49	0,11	0,20	0,06
5219B	6,55	6,67	99	0,11	0,18	81,15	2,45	1,80	2,58	12,02	0,50	0,04	0,22	0,08
5220A	7,86	7,37	183	1,25	0,17	65,05	11,60	4,15	10,18	9,02	0,88	0,04	0,10	0,22
5220B	7,31	7,00	123	1,02	0,26	62,70	16,67	5,35	4,62	10,65	0,84	0,02	0,22	0,11
5121A	7,29	6,87	110	1,32	0,26	51,15	15,53	8,30	8,53	16,50	0,77	0,22	0,11	0,29
5121B	6,93	6,83	128	0,57	0,18	46,35	6,22	3,88	5,32	38,23	3,13	0,38	0,13	0,13
5122A	8,11	7,60	177	0,64	1,14	47,35	7,93	8,60	5,77	30,35	4,83	0,43	0,10	0,13
5122B	7,68	7,51	181	0,89	0,18	53,15	7,48	4,68	6,57	28,12	2,36	0,40	0,11	0,29
5123A	7,21	7,28	125	0,43	0,09	45,95	8,10	3,82	10,98	31,15	2,76	0,23	0,12	0,12
5123B	7,59	7,00	145	0,60	0,35	48,50	5,95	5,38	10,28	29,90	2,44	0,43	0,16	0,23
5424A	5,90	6,77	105	0,96	0,09	55,75	9,00	4,40	5,27	25,57	0,97	0,22	0,09	0,16
5424B	6,55	7,04	121	0,31	0,00	53,80	3,00	3,47	2,93	36,80	1,98	0,46	0,11	0,09
5125A	6,03	6,43	118	0,93	0,00	47,55	20,58	6,60	5,65	19,62	0,41	0,16	0,08	0,17
5125B	6,72	6,77	92	0,51	0,09	46,25	2,85	3,90	5,40	41,60	3,57	0,33	0,08	0,12
5126A	6,83	6,83	106	0,44	0,09	65,00	16,18	5,60	5,92	7,30	0,48	0,02	0,07	0,07
5126B	7,13	6,88	105	0,46	0,28	63,85	9,75	5,53	6,92	13,95	0,89	0,09	0,09	0,13
5327A	7,27	7,06	135,37	0,43	1,20	46,22	33,50	0,42	7,67	12,18	2,09	1,02	0,09	0,25
5327B	8,27	7,73	219,00	0,48	4,00	37,86	33,96	2,07	8,10	18,00	8,99	1,14	0,08	0,22
5328A	7,23	7,07	184,90	0,40	1,28	42,75	33,08	2,87	7,55	13,75	1,65	1,22	0,10	0,23
5328B	8,74	7,59	196,37	0,51	3,76	24,79	42,93	5,53	13,65	13,10	7,47	1,49	0,15	0,25
5329A	7,24	7,13	148,27	0,40	0,32	57,03	7,32	4,47	7,05	24,12	2,09	0,83	0,08	0,25
5130A	8,86	8,16	268,00	0,40	4,80	46,25	22,65	0,30	11,25	19,55	6,74	1,03	0,14	0,24
5130B	8,46	7,75	287,67	0,48	4,08	49,19	22,41	2,32	11,87	14,20	7,35	1,28	0,11	0,54
5331A	8,36	7,88	264,00	0,54	13,85	37,05	26,25	2,30	13,53	20,88	9,54	0,98	0,08	0,35
5331B	8,65	7,88	232,00	0,48	9,61	30,01	11,86	21,10	12,75	24,28	8,34	0,85	0,09	0,30
5332A	7,38	7,14	97,20	0,48	0,08	63,91	22,54	0,12	8,18	5,25	0,69	0,33	0,06	0,18

En los resultados anteriores se observa claramente que los valores de pH<sub>1</sub> son, para la mayor parte de las muestras, superiores a los valores obtenidos en pH<sub>2</sub>, es decir, se obtienen mayores valores de pH cuando se realiza la medida en el extracto obtenido después de media hora de agitación, que en la medida en el mismo extracto después de 24 horas de reposo.

Para determinar si estas diferencias son estadísticamente significativas, es necesario conocer si la distribución de los datos es normal, por lo que se ha realizado un estudio estadístico univariante, no solo aplicado al pH sino a cada parámetro del estudio.

Respecto a los demás parámetros y teniendo en cuenta que el número de datos manejados es elevado, resulta difícil realizar un análisis que permita extraer conclusiones relevantes respecto a su variabilidad en las muestras, por lo que recurriremos a métodos estadísticos que nos proporcione el máximo de información sobre las características de los suelos.

### 4.2.3 DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO EN METALES PESADOS

Se han determinado los contenidos totales en cadmio, cromo, cobalto, cobre, níquel, plomo, estaño, antimonio y cinc, medidos mediante ICP y arsénico medido por GFAA (Norma USEPA 3051)

En la tabla 4.2.2 se muestran los resultados obtenidos para los metales pesados expresados en mg/Kg de muestra seca.

*Tabla 4.2.2: Contenido en metales pesados*

Muestra	Unidad edáfica	As mg/Kg	Cd mg/Kg	Co mg/Kg	Cr mg/Kg	Cu mg/Kg	Ni mg/Kg	Pb mg/Kg	Sb mg/Kg	Sn mg/Kg	Zn mg/Kg
5101A	Terrazas	11,40	0,47	4,67	20,93	7,03	11,65	12,64	0,00	2,18	26,99
5101B	Terrazas	20,61	0,86	6,24	30,03	11,14	17,92	13,95	0,00	1,58	40,47
5102A	Terrazas	4,53	0,00	2,63	7,61	0,00	4,52	5,34	0,15	1,71	15,87
5102B	Terrazas	4,23	0,15	2,30	6,07	0,00	4,04	6,69	0,00	1,84	10,01
5103A	Terrazas	5,27	0,03	2,74	8,23	0,00	5,13	5,61	0,00	0,00	14,66
5103B	Terrazas	16,85	0,63	7,72	29,90	6,18	15,05	12,10	5,64	0,63	42,99
5103L	Terrazas	1,38	0,00	2,38	47,86	2,30	37,39	0,86	0,00	1,62	6,92
5104A	Terrazas	6,05	0,38	2,93	8,67	1,79	5,63	5,70	0,00	0,05	15,06
5104B	Terrazas	7,34	0,28	2,00	5,06	0,68	3,64	5,33	0,90	0,68	8,25
5205A	Arenas	3,22	0,05	1,21	2,16	0,54	1,78	2,27	0,00	1,75	3,68
5306A	Campiña	8,02	0,03	4,54	11,94	4,67	9,27	7,95	2,85	3,03	26,23
5306B	Campiña	6,73	0,23	3,50	9,72	3,77	6,97	2,39	0,00	1,61	20,49
5307A	Campiña	5,31	0,33	4,28	14,61	10,46	8,56	6,42	1,70	1,58	10,81
5307B	Campiña	4,97	0,38	4,36	15,20	9,54	8,80	3,73	0,00	0,50	6,75
5308A	Campiña	4,81	0,05	2,96	8,95	3,90	5,02	25,84	0,00	0,29	18,19
5308B	Campiña	4,16	0,28	3,08	10,86	7,49	5,10	9,21	0,00	2,51	1,85
5309A	Campiña	6,25	0,03	4,60	15,01	5,32	8,29	9,97	0,00	0,38	29,15
5309B	Campiña	5,56	0,33	6,74	13,89	7,21	13,27	5,33	0,00	2,69	32,77
5410A	F. de Valle	0,59	0,23	0,52	1,93	0,82	1,05	2,53	4,27	0,23	7,55
5410B	F. de Valle	4,82	0,46	3,91	11,31	4,99	7,07	3,62	4,04	2,21	23,73
5111A	Terrazas	1,11	0,41	1,22	2,17	2,70	1,56	0,29	0,00	2,10	6,80
5111B	Terrazas	1,53	0,00	1,00	2,81	2,58	2,33	2,46	1,45	0,93	7,60
5412A	F. de Valle	0,86	0,23	1,07	3,01	1,66	1,48	2,15	2,34	1,26	7,81
5412B	F. de Valle	3,10	0,03	2,99	7,00	3,51	5,51	1,44	0,00	2,89	15,83
5313A	Campiña	1,40	0,62	2,00	6,82	5,92	3,31	6,45	0,00	1,14	14,66
5313B	Campiña	1,66	0,05	3,36	6,58	5,71	6,02	2,95	2,65	0,00	21,29
5314A	Campiña	4,24	0,38	3,04	10,26	10,16	6,42	12,84	3,27	0,13	35,77
5314B	Campiña	2,19	0,05	2,16	6,60	4,78	4,65	3,52	5,00	0,20	17,57
5215A	Arenas	1,50	0,11	1,37	3,70	1,46	2,45	6,55	5,04	3,41	7,48
5215B	Arenas	1,37	0,18	1,49	3,13	0,92	2,79	5,23	0,96	0,00	6,93
5516A	Zona endorreica	0,57	0,11	1,40	2,68	1,89	2,04	7,38	0,00	2,10	6,06
5516B	Zona endorreica	1,75	0,00	4,93	9,08	3,99	7,10	5,13	4,04	2,38	20,47
5217A	Arenas	1,26	0,00	1,56	4,82	5,78	2,94	4,35	1,53	0,86	9,62
5217B	Arenas	2,14	0,10	3,60	7,20	6,34	5,91	6,06	1,50	2,43	20,21

Muestra	Unidad edáfica	As mg/Kg	Cd mg/Kg	Co mg/Kg	Cr mg/Kg	Cu mg/Kg	Ni mg/Kg	Pb mg/Kg	Sb mg/Kg	Sn mg/Kg	Zn mg/Kg
5218A1	Arenas	1,54	0,21	2,31	6,91	3,71	4,79	9,66	1,16	0,00	18,75
5218A2	Arenas	2,54	0,26	4,42	9,59	5,80	6,35	4,85	0,00	0,98	22,02
5218B	Arenas	1,69	0,05	2,36	7,39	2,50	4,47	4,39	4,56	0,00	15,08
5219A	Arenas	0,71	0,10	1,17	1,62	1,50	1,85	2,84	1,77	0,38	4,81
5219B	Arenas	0,85	0,31	1,38	3,55	2,63	2,91	3,39	0,00	1,56	6,37
5220A	Arenas	1,22	0,00	1,40	4,55	4,40	2,64	6,08	3,90	0,00	14,05
5220B	Arenas	1,36	0,00	1,04	4,20	3,26	2,09	7,61	0,78	0,00	9,51
5121A	Terrazas	3,37	0,14	2,09	6,84	3,55	3,44	5,82	3,05	0,00	13,05
5121B	Terrazas	4,91	0,29	2,55	7,12	3,87	5,24	7,56	4,55	0,00	17,56
5122A	Terrazas	16,08	0,00	4,41	12,95	8,59	10,75	9,91	3,93	0,00	26,94
5122B	Terrazas	5,95	0,16	3,30	8,96	5,28	6,77	8,07	3,25	0,00	19,13
5123A	Terrazas	12,58	0,09	4,42	10,46	7,63	7,79	13,09	0,00	0,13	25,81
5123B	Terrazas	8,81	0,56	4,23	8,83	6,08	6,54	11,74	0,69	0,00	25,32
5424A	F. de Valle	4,76	0,09	2,38	6,67	4,14	4,93	6,87	5,01	0,66	13,79
5424B	F. de Valle	10,19	0,20	3,07	7,24	6,46	6,59	8,89	5,02	0,00	28,83
5125A	Terrazas	7,89	0,16	3,60	12,89	4,73	6,73	8,81	4,43	0,38	18,35
5125B	Terrazas	8,81	0,09	3,10	13,88	4,99	7,45	7,36	5,37	0,19	23,10
5126A	Terrazas	0,87	0,00	1,14	3,47	3,14	1,68	2,77	6,37	0,13	10,91
5126B	Terrazas	1,17	0,17	2,07	5,76	4,47	3,30	5,69	7,08	0,00	14,86
5327A	Campiñas	3,99	0,21	4,18	14,72	6,57	7,21	5,42	1,45	0,00	25,39
5327B	Campiñas	2,23	0,25	5,32	8,28	6,08	9,00	3,55	0,00	0,00	19,64
5328A	Campiñas	3,34	0,08	4,12	11,56	4,61	6,15	0,00	0,00	0,20	23,82
5328B	Campiñas	5,30	0,21	4,86	16,55	7,04	7,92	4,82	0,00	0,00	30,37
5329A	Campiñas	6,01	0,17	2,30	8,21	5,99	4,94	4,48	2,51	0,00	18,97
5130A	Terrazas	8,10	0,08	3,15	11,48	6,46	6,46	5,05	0,00	0,00	24,24
5130B	Terrazas	8,10	0,08	3,18	11,45	5,31	6,81	3,80	0,00	2,93	23,32
5331A	Campiñas	4,59	0,08	3,95	12,05	6,60	7,62	4,72	0,20	0,00	28,87
5331B	Campiñas	4,50	0,17	3,40	13,02	4,79	6,55	3,11	0,00	0,00	23,89
5332A	Campiñas	3,17	0,16	2,41	5,56	3,48	4,05	4,62	0,00	0,98	16,69

En este caso también será necesario acudir al análisis estadístico para extraer conclusiones de interés.

#### 4.2.4 ESTUDIO ESTADÍSTICO UNIVARIANTE

##### 4.2.4.1 Estadística Descriptiva

Como en el apartado 1, dado el elevado número de datos de los que se dispone, se han calculado algunos parámetros estadísticos sencillos que faciliten el estudio de las distintas variables. El estudio se ha realizado para cada variable de dos formas diferentes: en la totalidad de las muestras analizadas(61), y en las muestras clasificadas en función del horizonte edáfico al que pertenecen, de forma que se han considerado 32 muestras para el horizonte A y 29 muestras en el B.

En las tablas 4.2.3 y 4.2.4, aparecen reflejados los parámetros más significativos del estudio estadístico realizado.

*Tabla 4.2.3: Resumen estadístico. Parámetros físico- químicos*

Parámetro	Muestra	pH <sub>1</sub>	pH <sub>2</sub>	Cond. $\mu\text{S/cm}$	%mo	%CO <sub>3</sub>	Ca mg/g	Mg mg/g	Na mg/g	K mg/g	AG %	AF %	LG %	LF %	Arc %
<b>Mínimo</b>	<b>Total</b>	5.73	6.07	68.0	0.10	0.00	0.03	0.01	0.00	0.03	21.95	2.45	0.12	2.55	5.25
	<b>Horiz. A</b>	5.73	6.07	81.0	0.32	0.00	0.03	0.01	0.00	0.04	22.50	4.08	0.12	2.55	5.25
	<b>Horiz. B</b>	6.14	6.67	68.00	0.10	0.00	0.07	0.01	0.01	0.03	21.95	2.45	1.65	2.58	8.90
<b>Máximo</b>	<b>Total</b>	10.22	9.44	1026.0	2.11	19.050	9.542	1.488	2.480	0.580	81.15	42.93	21.1	27.7	51.20
	<b>Horiz. A</b>	8.86	8.16	268.00	2.11	19.05	9.54	1.22	2.48	0.58	78.95	33.50	13.1	27.7	31.20
	<b>Horiz. B</b>	10.22	9.44	1026.0	1.06	16.26	9.43	1.49	2.07	0.54	81.15	42.93	21.1	24.8	51.20
<b>Rango</b>	<b>Total</b>	4.49	3.37	958.0	2.01	19.050	9.512	1.478	2.480	0.550	59.20	40.48	21.0	25.1	45.90
	<b>Horiz. A</b>	3.13	2.09	187.00	1.79	19.05	9.51	1.21	2.48	0.54	56.45	29.43	12.9	25.1	25.90
	<b>Horiz. B</b>	4.08	2.77	958.00	0.96	16.26	9.36	1.48	2.06	0.51	59.20	40.48	19.6	22.2	42.30
<b>Mediana</b>	<b>Total</b>	7.750	7.39	180.0	0.570	0.420	2.090	0.220	0.086	0.150	47.75	16.63	4.68	7.05	18.00
	<b>Horiz. A</b>	7.34	7.21	178.50	1.00	0.34	1.17	0.20	0.08	0.17	47.65	17.95	4.28	7.03	16.10
	<b>Horiz. B</b>	8.22	7.51	181.00	0.48	0.78	3.13	0.29	0.09	0.13	48.50	12.08	5.00	7.05	19.70
<b>Media</b>	<b>Total</b>	7.697	7.34	208.7	0.772	2.588	3.192	0.380	0.188	0.173	50.01	16.50	5.20	8.47	19.80
	<b>Horiz. A</b>	7.45	7.18	167.27	1.01	2.61	2.57	0.35	0.15	0.19	51.45	17.91	4.95	8.46	17.20
	<b>Horiz. B</b>	7.97	7.52	254.38	0.51	2.56	3.88	0.41	0.23	0.16	48.41	14.94	5.49	8.47	22.70
<b>95% CI superior</b>	<b>Total</b>	7.95	7.51	256.7	0.897	3.726	3.931	0.477	0.307	0.201	53.73	18.72	6.09	9.78	22.20
	<b>Horiz. A</b>	7.78	7.36	188.56	1.20	4.42	3.53	0.47	0.30	0.23	56.39	20.63	6.11	10.3	19.80
	<b>Horiz. B</b>	8.37	7.80	353.06	0.62	4.02	5.02	0.57	0.42	0.19	54.31	18.63	6.91	10.4	26.70
<b>95% CI inferior</b>	<b>Total</b>	7.440	7.18	160.7	0.646	1.449	2.452	0.284	0.069	0.145	46.28	14.27	4.32	7.15	17.50
	<b>Horiz. A</b>	7.13	7.00	145.98	0.82	0.81	1.60	0.23	-0.01	0.15	46.51	15.19	3.78	6.58	14.70
	<b>Horiz. B</b>	7.56	7.24	155.70	0.41	1.10	2.74	0.26	0.04	0.12	42.51	11.24	4.06	6.52	18.70
<b>Error estándar</b>	<b>Total</b>	0.129	0.08	24.0	0.063	0.569	0.370	0.048	0.059	0.014	1.86	1.11	0.44	0.66	1.170
	<b>Horiz. A</b>	0.16	0.09	10.44	0.09	0.88	0.47	0.06	0.08	0.02	2.42	1.33	0.57	0.92	1.26
	<b>Horiz. B</b>	0.20	0.14	48.17	0.05	0.71	0.56	0.08	0.09	0.02	2.88	1.81	0.70	0.96	1.90
<b>Desv. estándar</b>	<b>Total</b>	0.129	0.08	24.0	0.063	0.569	0.370	0.048	0.059	0.014	1.86	1.11	0.44	0.66	1.17
	<b>Horiz. A</b>	0.90	0.50	59.06	0.53	5.00	2.69	0.34	0.43	0.12	13.70	7.54	3.23	5.21	7.10
	<b>Horiz. B</b>	1.06	0.74	259.42	0.28	3.83	2.99	0.41	0.50	0.10	15.52	9.72	3.74	5.15	10.4
<b>Varianza</b>	<b>Total</b>	1.010	0.41	35133	0.241	19.762	8.341	0.142	0.216	0.012	211.72	75.71	12.0	26.7	84.20
	<b>Horiz. A</b>	0.81	0.25	3487.6	0.28	24.98	7.21	0.12	0.18	0.01	187.64	56.82	10.4	27.1	50.50
	<b>Horiz. B</b>	1.13	0.54	67301.3	0.08	14.69	8.95	0.17	0.25	0.01	240.92	94.52	14.0	26.5	108.3
<b>Coef. de Variación</b>	<b>Total</b>	0.131	0.09	0.9	0.637	1.718	0.905	0.990	2.469	0.642	0.29	0.53	0.67	0.61	0.46
	<b>Horiz. A</b>	0.12	0.07	0.35	0.52	1.91	1.05	0.98	2.91	0.61	0.27	0.42	0.65	0.62	0.41
	<b>Horiz. B</b>	0.13	0.10	1.02	0.55	1.50	0.77	1.00	2.16	0.67	0.32	0.65	0.68	0.61	0.50

Tabla 4.2.4: Resumen estadístico. Metales pesados

Parámetro	Muestra	As mg/Kg	Cd mg/Kg	Co mg/Kg	Cr mg/Kg	Cu mg/Kg	Ni mg/Kg	Pb mg/Kg	Sb mg/Kg	Sn mg/Kg	Zn mg/Kg
Mínimo	Total	0.57	0.00	0.52	1.62	0.00	1.05	0.00	0.00	0.00	1.85
	Horiz. A	0.57	0.00	0.52	1.62	0.00	1.05	0.00	0.00	0.00	3.68
	Horiz. B	0.85	0.00	1.00	2.81	0.00	2.09	1.44	0.00	0.00	1.85
Máximo	Total	20.61	0.86	7.72	30.03	11.14	17.92	25.84	7.08	3.41	42.99
	Horiz. A	16.08	0.62	4.67	20.93	10.46	11.65	25.84	6.37	3.41	35.77
	Horiz. B	20.61	0.86	7.72	30.03	11.14	17.92	13.95	7.08	2.92	42.99
Rango	Total	20.04	0.86	7.20	28.41	11.14	16.87	25.84	7.08	3.41	41.14
	Horiz. A	15.51	0.62	4.15	19.31	10.46	10.60	25.84	6.37	3.41	32.09
	Horiz. B	19.76	0.86	6.72	27.22	11.14	15.83	12.51	7.08	2.92	41.14
Mediana	Total	4.24	0.16	2.99	8.21	4.67	5.51	5.42	0.96	0.38	17.57
	Horiz. A	4.12	0.11	2.52	7.91	4.27	4.94	5.76	1.31	0.34	15.47
	Horiz. B	4.50	0.18	3.18	8.28	4.99	6.54	5.23	0.90	0.50	19.64
Media	Total	4.88	0.19	3.03	9.08	4.60	5.80	6.29	1.84	0.87	17.95
	Horiz. A	4.52	0.16	2.68	8.23	4.35	5.07	6.70	1.72	0.78	16.90
	Horiz. B	5.27	0.23	3.42	10.02	4.88	6.61	5.83	1.98	0.96	19.11
95% CI superior	Total	5.94	0.24	3.42	10.55	5.27	6.65	7.33	2.38	1.13	20.30
	Horiz. A	5.86	0.21	3.14	9.94	5.35	6.09	8.44	2.42	1.13	19.92
	Horiz. B	7.02	0.30	4.05	12.53	5.82	7.99	7.01	2.85	1.37	22.91
95% CI inferior	Total	3.82	0.14	2.65	7.62	3.93	4.96	5.24	1.31	0.60	15.60
	Horiz. A	3.17	0.10	2.22	6.53	3.35	4.04	4.96	1.02	0.43	13.88
	Horiz. B	3.53	0.15	2.80	7.52	3.95	5.24	4.66	1.11	0.54	15.31
Error estándar	Total	0.53	0.02	0.19	0.73	0.33	0.42	0.52	0.27	0.13	1.17
	Horiz. A	0.66	0.03	0.23	0.84	0.49	0.50	0.85	0.34	0.17	1.48
	Horiz. B	0.85	0.04	0.31	1.22	0.46	0.67	0.57	0.42	0.20	1.86
Desv. estándar	Total	4.14	0.18	1.50	5.71	2.62	3.30	4.08	2.10	1.02	9.17
	Horiz. A	3.73	0.16	1.28	4.73	2.77	2.84	4.82	1.94	0.97	8.38
	Horiz. B	4.59	0.20	1.65	6.58	2.46	3.61	3.09	2.28	1.09	10.00
Varianza	Total	17.15	0.03	2.25	32.56	6.84	10.86	16.64	4.40	1.04	84.13
	Horiz. A	13.90	0.02	1.63	22.35	7.65	8.06	23.19	3.78	0.93	70.20
	Horiz. B	21.05	0.04	2.71	43.29	6.03	13.04	9.56	5.21	1.19	99.91
Coef. de Variación	Total	0.85	0.95	0.49	0.63	0.57	0.57	0.65	1.14	1.18	0.51
	Horiz. A	0.87	0.89	0.48	0.66	0.50	0.55	0.53	1.15	1.14	0.52
	Horiz. B	0.83	0.99	0.48	0.57	0.64	0.56	0.72	1.13	1.23	0.50

De los resultados obtenidos se extraen las siguientes conclusiones

Respecto de los parámetros físico- químicos:

El pH de las muestras varía entre 5,73 y 10,22, de las 61 muestras 17 tienen el pH < 7 y por tanto, la movilidad de los metales será mayor en ellas. La distribución es bastante simétrica dado que los valores de la mediana y de la media son muy similares.

La mayor variación en la conductividad se produce en las muestras pertenecientes al horizonte B con un rango de 958  $\mu\text{S}/\text{cm}$  frente a 158  $\mu\text{S}/\text{cm}$  en las muestras del A, aunque todos los valores son inferiores al 2mS/cm por lo que se trata de suelos no salinos.

La mayor parte de las muestras presenta un contenido en carbonatos(%) bajo o muy bajo. Únicamente 7 superan el 10% de las que solamente una, con un contenido del 77%, posee un contenido muy alto.

Todas las muestras presentan un bajo contenido en materia orgánica, entre 0,1 y 2,1%.

El contenido en arcilla es muy variable entre 5,25% y 51,20%, con valor medio de 22,20%, lo que nos induce a pensar en diferentes comportamientos de los suelos frente a la movilización de los metales pesados.

Respecto de los *metales pesados* cabe destacar:

Todos los metales, excepto el plomo, presentan contenidos medios mayores en el horizonte B que en el A.

Los mayores valores de desviación estándar corresponden al cinc, plomo, cromo y arsénico.

En el caso del antimonio y el estaño los coeficientes de variación son los mas altos, aunque en el caso del estaño no resulta significativo ya que las concentraciones encontradas para este metal son bajas.

#### **4.2.4.2 Estudio de la normalidad de la distribución de las variables**

En este apartado se ha determinado si los distintos parámetros estudiados siguen una distribución normal o no.

La metodología seguida ha sido la misma para todos los parámetros y se ha aplicado a la totalidad de las muestras y a cada uno de los horizontes por separado:

- Establecimiento del histograma correspondiente
- Curva de distribución normal
- Test de normalidad de Kolmogorov-Smirnov

Los histogramas para cada parámetro, así como los gráficos de normalidad, en el que se representa el porcentaje de frecuencia acumulada correspondiente a

cada valor experimental, suponiendo que la muestra sigue una distribución normal, están recogidos en anexos figura A1.27, A1.28 y A1.29.

Un resumen de los resultados obtenidos para cada parámetro se presenta en la tabla 4.2.5 donde se recogen los resultados obtenidos al aplicar el test de Kolmogorov - Smirnov a cada distribución estudiada. Esta prueba, como ya se vio en el primer estudio, es un test de normalidad donde se muestra el valor del estadístico D, el mayor de la pareja (D+,D-), correspondiente a dicha prueba, así como el nivel de probabilidad p límite al cual se puede mantener la hipótesis nula de normalidad de la distribución. Cuando el valor de la probabilidad (p- valor), es menor de 0,05 se acepta la hipótesis nula y por tanto la distribución es no normal. Para valores de p superiores a 0,05 la distribución puede considerarse normal.

En definitiva, se ha obtenido distribución normal para arena gruesa, arena fina y arcilla en los dos horizontes. También para los metales cobalto, cobre y cinc.

Para el limo grueso la distribución resulta normal solo en el horizonte B.

Se obtiene distribución no normal para limo fino, sodio, antimonio y estaño en ambos horizontes, para el cadmio en el horizonte A y para potasio, arsénico, cromo y níquel en el B.

*Tabla 4.2.5: Resultados del test de normalidad*

Parámetro	Muestra	D Máxima	p- valor Test de k-S	Distribución
<b>pH<sub>1</sub></b>	Total	0,121	0.034	NO Normal
	Horiz. A	0.151	0.064	Normal
	Horiz. B	0.143	0.133	Normal
<b>pH<sub>2</sub></b>	Total	0.135	p< 0,01	NO Normal
	Horiz. A	0.095	p>0.15	Normal
	Horiz. B	0.209	p< 0,01	NO Normal
<b>Cond.</b>	Total	0.292	p< 0,01	NO Normal
	Horiz. A	0.164	0.036	NO Normal
	Horiz. B	0.346	p< 0,01	NO Normal
<b>M.O.</b>	Total	0.175	p< 0,01	NO Normal
	Horiz. A	0.158	0.045	NO Normal
	Horiz. B	0.145	0.116	Normal
<b>CaCO<sub>3</sub></b>	Total	0.274	p< 0,01	NO Normal
	Horiz. A	0.355	p< 0,01	NO Normal
	Horiz. B	0.235	p< 0,01	NO Normal
<b>Ca</b>	Total	0.176	p< 0,01	NO Normal
	Horiz. A	0.226	p< 0,01	NO Normal
	Horiz. B	0.168	0.042	NO Normal
<b>Mg</b>	Total	0.196	p< 0,01	NO Normal
	Horiz. A	0.272	p< 0,01	NO Normal
	Horiz. B	0.214	p< 0,01	NO Normal
<b>Na</b>	Total	0.447	p< 0,01	NO Normal
	Horiz. A	0.413	p< 0,01	NO Normal
	Horiz. B	0.407	p< 0,01	NO Normal

Parámetro	Muestra	D Máxima	p- valor Test de k-S	Distribución
<b>K</b>	Total	0.135	p< 0,01	NO Normal
	Horiz. A	0.115	p>0.15	Normal
	Horiz. B	0.185	0.014	NO Normal
<b>A G</b>	Total	0.096	p>0.15	Normal
	Horiz. A	0.138	0.123	Normal
	Horiz. B	0.101	p>0.15	Normal
<b>A F</b>	Total	0.071	p>0.15	Normal
	Horiz. A	0.073	p>0.15	Normal
	Horiz. B	0.133	p>0.15	Normal
<b>L G</b>	Total	0.163	p< 0,01	NO Normal
	Horiz. A	0.152	0.059	Normal
	Horiz. B	0.276	p< 0,01	NO Normal
<b>L F</b>	Total	0.168	p< 0,01	NO Normal
	Horiz. A	0.171	0.026	NO Normal
	Horiz. B	0.186	0.012	NO Normal
<b>Arcilla</b>	Total	0.103	0.108	Normal
	Horiz. A	0.102	p>0.15	Normal
	Horiz. B	0.132	p>0.15	Normal
<b>As</b>	Total	0.149	p< 0,01	NO Normal
	Horiz. A	0.145	0.087	Normal
	Horiz. B	0.168	0.042	NO Normal
<b>Cd</b>	Total	0.134	p< 0,01	NO Normal
	Horiz. A	0.167	0.032	NO Normal
	Horiz. B	0.134	p>0.15	Normal
<b>Co</b>	Total	0.071	p>0.15	Normal
	Horiz. A	0.122	p>0.15	Normal
	Horiz. B	0.147	0.109	Normal
<b>Cr</b>	Total	0.123	0.030	NO Normal
	Horiz. A	0.071	p>0.15	Normal
	Horiz. B	0.178	0.028	NO Normal
<b>Cu</b>	Total	0.059	p>0.15	Normal
	Horiz. A	0.094	p>0.15	Normal
	Horiz. B	0.088	p>0.15	Normal
<b>Ni</b>	Total	0.105	0.093	Normal
	Horiz. A	0.092	p>0.15	Normal
	Horiz. B	0.205	p< 0,01	NO Normal
<b>Pb</b>	Total	0.133	p< 0,01	NO Normal
	Horiz. A	0.174	0.021	NO Normal
	Horiz. B	0.139	p>0.15	Normal
<b>Sb</b>	Total	0.225	p< 0,01	NO Normal
	Horiz. A	0.251	p< 0,01	NO Normal
	Horiz. B	0.225	p< 0,01	NO Normal
<b>Sn</b>	Total	0.208	p< 0,01	NO Normal
	Horiz. A	0.224	p< 0,01	NO Normal
	Horiz. B	0.239	p< 0,01	NO Normal
<b>Zn</b>	Total	0.074	p>0.15	Normal
	Horiz. A	0.108	p>0.15	Normal
	Horiz. B	0.109	p>0.15	Normal

#### **4.2.4.3 Identificación de valores anómalos en la distribución**

La determinación de niveles fondo de metales pesados exige realizar su determinación en muestras no contaminadas, lo que en muchos casos es imposible de detectar antes de realizar los análisis.

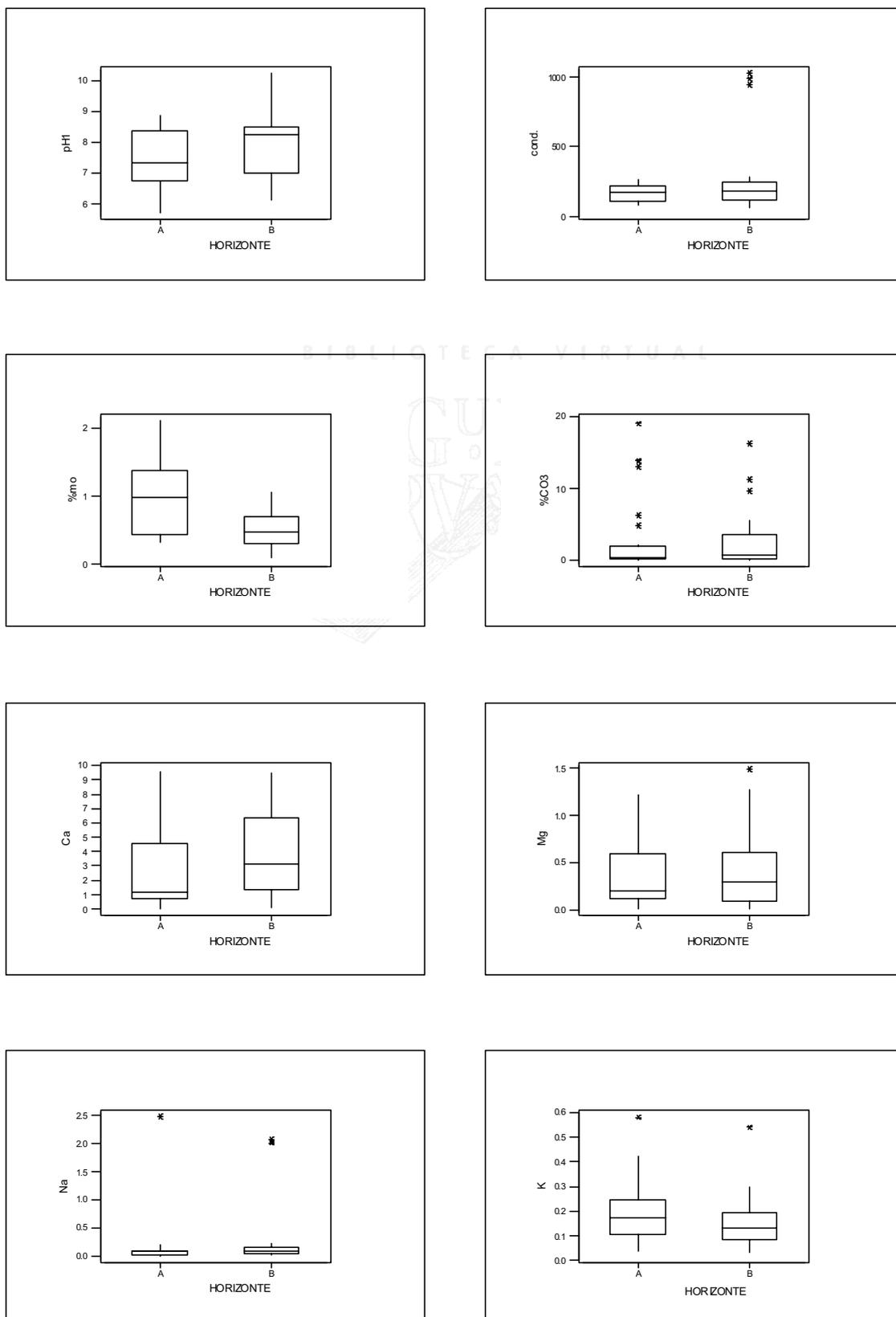
El estudio de los valores anómalos (outliers) para cada variable nos permite conocer que muestras arrojan valores muy diferentes al resto de la distribución.

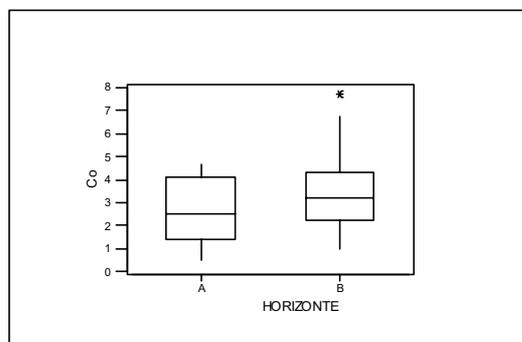
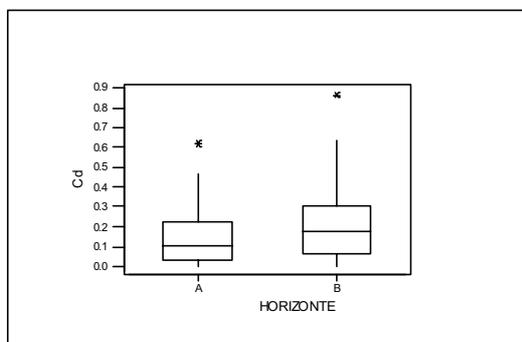
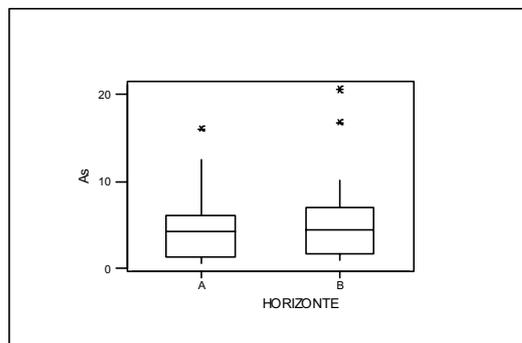
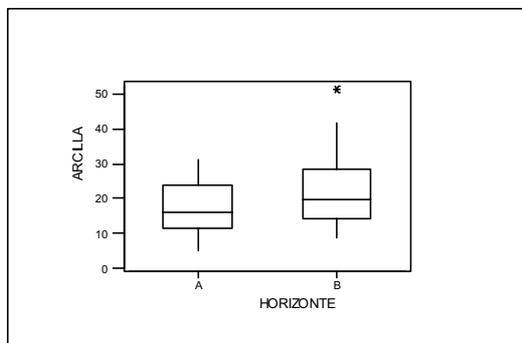
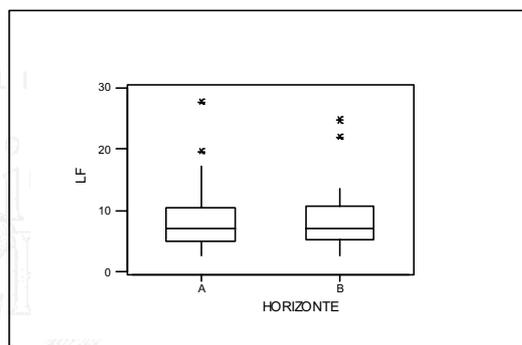
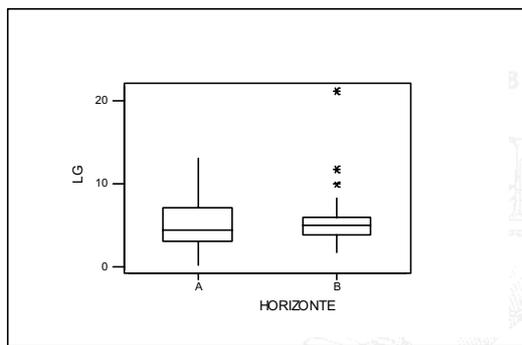
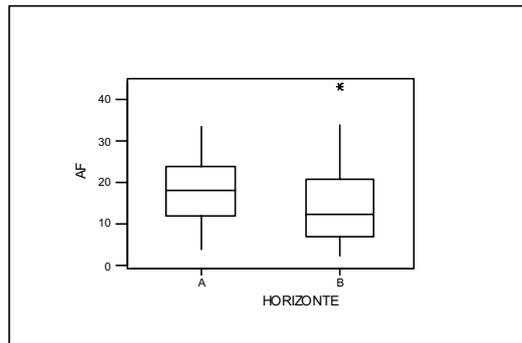
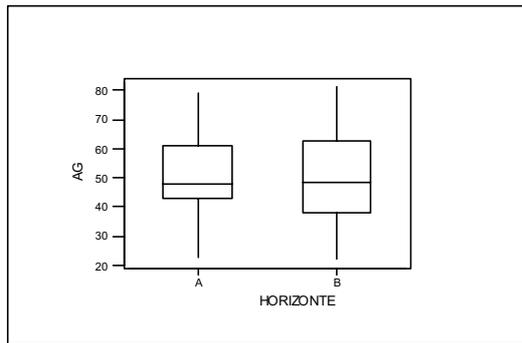
Cuando una muestra, presente valores anómalos para más de un parámetro, principalmente metales pesados, no podrá considerarse representativa para la determinación de niveles fondo ya que esto significaría que los valores de las variables en esa muestra que se alejan de los niveles normales en la zona.

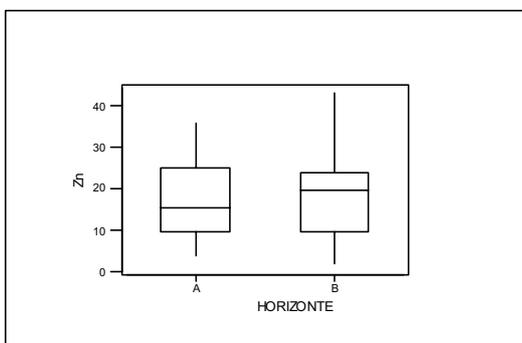
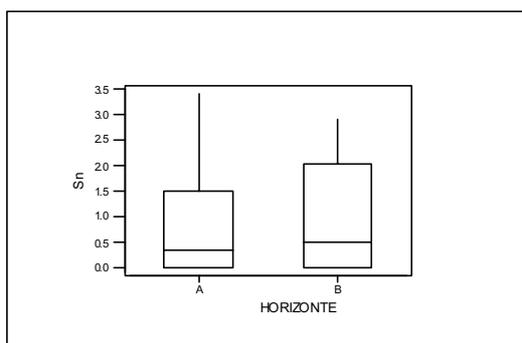
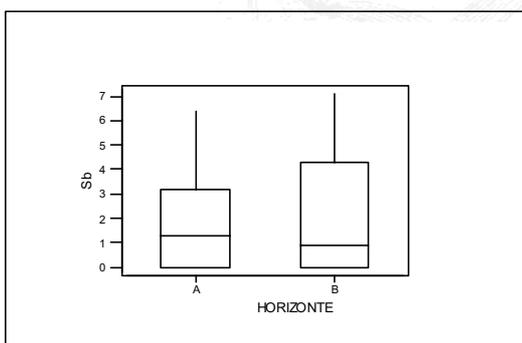
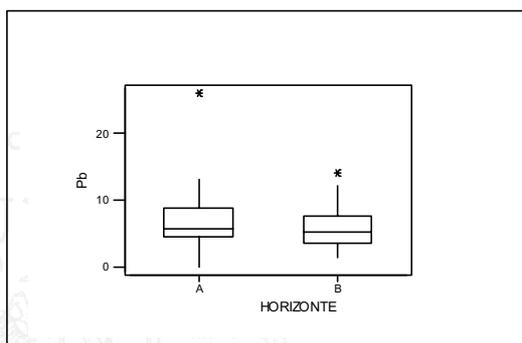
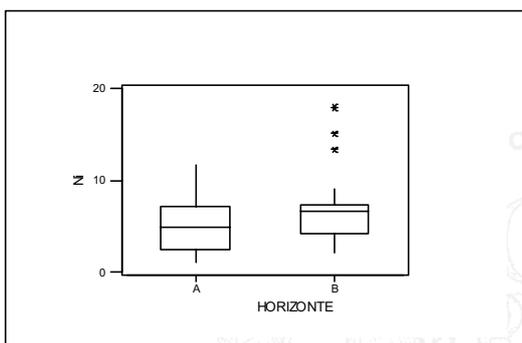
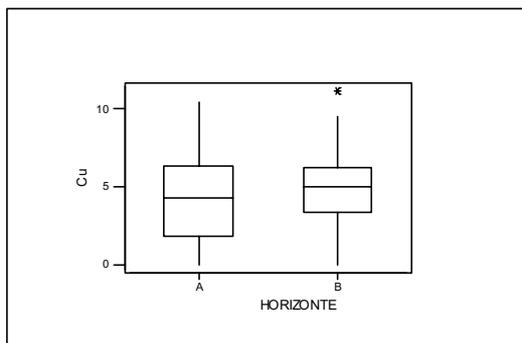
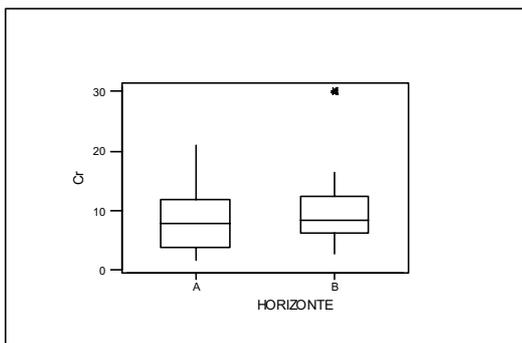
Para esta identificación se ha partido de los box-plot de cada parámetro en los horizontes A y B, figura 4.2.2.

Los box-plot, ó gráficos de caja y bigotes, muestran de manera visual la distribución de las variables. En estas gráficas se presenta la mediana(Q2), el primer y tercer cuartil (Q1 y Q3 respectivamente) así como unos “bigotes” que llegan hasta el último valor incluido dentro de  $Q3 + 1.5(Q3-Q1)$  ó  $Q1 - 1.5(Q3-Q1)$ . Los elementos que no caen dentro de esos intervalos se muestran como asteriscos, son los llamados outlier o valores anómalos.

Fig. 4.2.2: Box-Plot de cada variable







En la tabla 4.2.6 se indican aquellas muestras que presentan valores anómalos para alguna de las variables. Se ha considerado valor anómalo a los valores del parámetro inferiores a  $Q_1 - 1,5(Q_3 - Q_1)$  o superiores a  $Q_3 + 1,5(Q_3 - Q_1)$  siendo  $Q_1$  y  $Q_3$  el primer y tercer cuartil respectivamente.

*Tabla 4.2.6: Valores Anómalos*

Muestra	Valores anómalos	
	Horizonte A	Horizonte B
<b>5101</b>		<b>Arcilla, As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb</b>
<b>5103</b>		<b>Ni, Cr, Co, As</b>
5306	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>
5307	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> , K, LF	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> , LF
5308	Pb	
5309	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> , LF	LF, LG, Ni
5410	Na	Cond.
5412		Cond., Na
5313	Cd	
5314	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	
5516		Cond., Na
5217		LG
5122	As	
5328		AF, Mg
5130	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	
5331	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>

En nuestro caso todos los valores anómalos encontrados son valores por encima del límite superior, es decir superiores a  $Q_3 + 1,5(Q_3 - Q_1)$ , lo cual en el caso de los metales resulta lógico puesto que estamos determinando variables en muestras presumiblemente no contaminadas y los valores bajos indican ausencia por lo que no deben aparecer como valores anómalos.

Puesto que nuestro objetivo es determinar los niveles fondo de los metales pesados, deben rechazarse aquellas muestras presuntamente contaminadas y que corresponderán a aquellas muestras que presenten valores anómalos para varios metales simultáneamente. En concreto las muestras 5101 y 5103 no serán utilizadas en los estudios posteriores.

Los gráficos box-plot permiten además comparar las distribuciones de las variables en los dos horizontes. Un estudio de la figura 4.2.2 muestra que no se aprecian diferencias significativas entre los dos horizontes, ya que las distribuciones correspondientes al horizonte A se solapan con las correspondientes al horizonte B, por tanto se debe acudir a pruebas de significación para detectar las diferencias.

#### 4.2.4.4 Diferencias entre Horizontes

De cara a establecer si existen diferencias significativas entre los horizontes respecto a las variables correspondientes, se han aplicado diferentes pruebas de significación. Cuando la distribución es normal la prueba aplicada es una prueba t de medidas apareadas y cuando es no normal se ha utilizado la prueba de los signos de Wilcoxon.

En la tabla 4.2.7 se presenta de forma esquemática los resultados de las pruebas de significación realizadas. Se indica si la distribución es normal (N ) o no (nN), la prueba realizada, si hay o no diferencias significativas entre horizontes y el sentido de la diferencia. La última columna hace referencia al valor de la probabilidad.

*Tabla 4.2.7: Diferencias entre horizontes*

Variable	A+B	A	B	Prueba	Diferencias significativas	Forma	p
pH <sub>1</sub>	nN	N	N	t	<b>SI</b>	<b>B&gt;A</b>	<b>0.016</b>
pH <sub>2</sub>	nN	N	nN	Wilcoxon	<b>SI</b>	<b>B&gt;A</b>	<b>0.020</b>
Conductividad	nN	nN	nN	Wilcoxon	NO		0.119
%m.o.	nN	nN	N	Wilcoxon	<b>SI</b>	<b>A&gt;B</b>	<b>0.000</b>
% CaCO <sub>3</sub>	nN	nN	nN	Wilcoxon	NO		0.160
Ca	nN	nN	nN	Wilcoxon	<b>SI</b>	<b>B&gt;A</b>	<b>0.019</b>
Mg	nN	nN	nN	Wilcoxon	NO		0.173
Na	nN	nN	nN	Wilcoxon	<b>SI</b>	<b>B&gt;A</b>	<b>0.044</b>
K	nN	N	nN	Wilcoxon	NO		0.462
AG	N	N	N	t	NO		0.35
AF	N	N	N	t	NO		0.237
LG	nN	N	nN	Wilcoxon	NO		0.737
LF	nN	nN	nN	Wilcoxon	NO		0.531
Arc	N	N	N	t	<b>SI</b>	<b>B&gt;A</b>	<b>0.006</b>
As	nN	N	nN	Wilcoxon	NO		0.202
Cd	nN	nN	N	Wilcoxon	NO		0.243
Co	N	N	N	t	<b>SI</b>	<b>B&gt;A</b>	<b>0.024</b>
Cr	nN	N	nN	Wilcoxon	NO		0.096
Cu	N	N	N	t	NO		0.266
Ni	N	N	nN	Wilcoxon	<b>SI</b>	<b>B&gt;A</b>	<b>0.034</b>
Pb	nN	nN	N	Wilcoxon	NO		0.603
Sb	nN	nN	nN	Wilcoxon	NO		1.000
Sn	nN	nN	nN	Wilcoxon	NO		0.999
Zn	N	N	N	t	NO		0.194

Respecto a los parámetros físico-químicos, presentan diferencias significativas entre horizontes, el pH en sus dos modalidades de medida, materia orgánica, calcio, sodio y el contenido en arcilla.

La diferencia en el caso de la materia orgánica se debe a la presencia habitual de vegetación y la utilización de abonos que hace aumentar su contenido en el horizonte A. En el caso del sodio su mayor contenido en el horizonte B puede deberse a que dada su alta solubilidad se desplaza a horizontes más profundos por disolución de sales del suelo o por fenómenos de intercambio iónico con el potasio.

Respecto a los metales pesados, únicamente el cobalto y el níquel presentan diferencias entre ambos horizontes, aspecto que deberá tenerse en cuenta al realizar la propuesta de niveles fondo.

#### 4.2.4.5 Comparación de los dos métodos de medida de pH

Como ya se apuntó en el apartado 4.2.2 se observan diferencias en los valores de pH obtenidos para cada muestra dependiendo del método de medida utilizado. Para comprobar si los dos métodos conducen a resultados significativamente diferentes se han utilizado pruebas de significación.

La aplicación de la prueba de significación se ha realizado considerando los dos horizontes por separado ya que tal y como se demostró en el apartado anterior existen, para el pH, diferencias significativas en función del horizonte considerado.

Se ha utilizado una prueba t de medidas apareadas para el horizonte A ya que en este horizonte las distribuciones para  $pH_1$  y  $pH_2$  son normales y una prueba no paramétrica (Wilcoxon) para el horizonte B.

*Tabla 4.2.8: Diferencias significativas entre  $pH_1$  y  $pH_2$ .*

Horizonte	$pH_1$	$pH_2$	Prueba	Diferencias Significativas	Forma	p
A	N	N	t	SI	1>2	0,003
B	N	nN	Wilcoxon	SI	1>2	0,000

A la vista de los datos expuestos se puede concluir que el  $pH_1$ , medido directamente en la suspensión tras 30 minutos de agitación es mayor que el  $pH_2$ , medido en el líquido sobrenadante tras 24 horas de reposo.

Esta diferencia puede interpretarse teniendo en cuenta que cuando se mide inmediatamente después de la agitación no se ha alcanzado el equilibrio de intercambio, y la cantidad de protones será menor por lo que el pH aumenta.

De todo lo anterior se desprende que será siempre necesario indicar no solo el valor de pH obtenido, sino el método de medida utilizado. En nuestro caso y para los tratamientos estadísticos posteriores utilizaremos el  $pH_1$ , ya que además es el método oficial (MAPA, 1994).

## **4.2.5 ESTUDIO ESTADÍSTICO MULTIVARIANTE**

### **4.2.5.1 Análisis de Componentes Principales**

Como se ha comentado en el primer estudio, el objetivo del Análisis por Componentes Principales es reducir la dimensionalidad de la tabla de datos original de forma que al disminuir el número de variables, sea más sencillo interpretar los resultados. Para ello se parte de la hipótesis de que algunas variables están correlacionadas entre sí por lo que la reducción en su número no implica una pérdida significativa de información de forma que las nuevas variables obtenidas son una combinación lineal de las originales.

No se han incluido las muestras 5101 y 5103 ya que pudieran presentar contaminación por metales pesados y tampoco se considera como variable la arena fina ya que se obtiene por diferencia y por tanto está correlacionada con los demás parámetros físicos por lo que el programa utilizado lo rechaza.

Para obtener resultados comparables, es necesario que todas las variables signifiquen lo mismo, para lo cual es necesario que todas se midan bajo la misma escala. Esto se consigue al normalizar los datos, con lo que cada variable tiene media igual a cero y varianza unidad.

Esta normalización nos permite trabajar con la matriz de correlación de Pearson (Tabla 4.2.9)

Tabla 4.2.9: Matriz de correlación. Todas las variables.

	Zn	Ni	Cu	Cr	Co	Cd	Pb	Mn	Mg	Ca	%CO3	mo	cond	pH
Zn	0.005	0.185	0.209	0.184	0.199	0.185	0.187	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199
Ni	0.185	0.005	0.199	0.184	0.199	0.185	0.187	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199
Cu	0.209	0.199	0.005	0.184	0.199	0.185	0.187	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199
Cr	0.184	0.199	0.184	0.005	0.199	0.185	0.187	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199
Co	0.199	0.185	0.199	0.184	0.005	0.185	0.187	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199
Cd	0.185	0.185	0.185	0.185	0.185	0.005	0.187	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199
Pb	0.187	0.199	0.199	0.187	0.199	0.187	0.005	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199
Mn	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199	0.005	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199
Mg	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199	0.005	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199
Ca	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199	0.005	0.199	0.199	0.199	0.199
%CO3	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199	0.005	0.199	0.199	0.199
mo	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199	0.005	0.199	0.199
cond	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199	0.005	0.199
pH	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199	0.005

#### 4.2.5.1.1 ACP a todas las variables

La aplicación del ACP a la totalidad de las variables consideradas, tanto las físico-químicas como los metales pesados conduce a una serie de resultados que están recogidos en la tabla 4.2.10, donde se indica el porcentaje de varianza total que cada componente principal explica, el porcentaje de varianza acumulada y el valor propio correspondiente a cada componente, antes y después de realizar la rotación de los ejes elegida.

*Tabla 4.2.10: Valores propios de los componentes principales. Todas las variables*

CP	Valor Propio		%Varianza explicada		%Varianza acumulada	
	A	B	A	B	A	B
<b>1</b>	<b>8.0712</b>	<b>8,0718</b>	<b>36.70</b>	<b>36,69</b>	<b>36.70</b>	<b>36,69</b>
<b>2</b>	<b>2.5375</b>	<b>2,5377</b>	<b>11.50</b>	<b>11,54</b>	<b>48.20</b>	<b>48,23</b>
<b>3</b>	<b>2.0464</b>	<b>2,0464</b>	<b>9.30</b>	<b>9,30</b>	<b>57.50</b>	<b>57,53</b>
<b>4</b>	<b>1.5691</b>	<b>1,5695</b>	<b>7.10</b>	<b>7,13</b>	<b>64.60</b>	<b>64,66</b>
<b>5</b>	<b>1.3596</b>	<b>1,3587</b>	<b>6.20</b>	<b>6,18</b>	<b>70.08</b>	<b>70,84</b>
<b>6</b>	<b>1.0192</b>	<b>1,0199</b>	<b>4.60</b>	<b>4,64</b>	<b>75.40</b>	<b>75,47</b>
7	0.9197	0,9186	4.20	4,18	79.60	79,65
8	0.7342	0,7356	3.30	3,34	82.90	82,99
9	0.7143	0,7142	3.20	3,25	86.10	86,24
10	0.6249	0,6242	2.80	2,84	88.90	89,08
11	0.4607	0,4611	2.10	2,10	91.00	91,17
12	0.4246	0,4241	1.90	1,93	92.90	93,10
13	0.3099	0,3103	1.40	1,41	94.30	94,51
14	0.3092	0,3091	1.40	1,41	95.70	95,91
15	0.2096	0,2094	1.00	0,95	96.70	96,87
16	0.1781	0,1780	0.85	0,81	97.55	97,68
17	0.1670	0,1667	0.80	0,76	98.35	98,43
18	0.1116	0,1116	0.50	0,51	98.85	98,94
19	0.0965	0,0965	0.45	0,44	99.30	99,38
20	0.0650	0,0650	0.35	0,30	99.65	99,67
21	0.0537	0,0537	0.20	0,24	99.85	99,92
22	0.0180	0,0180	0.15	0,08	100	100,00

A.- Valores propios antes de la rotación de ejes

B.- Valores propios después de la rotación de los ejes

Como se observa en la tabla 4.2.10, remarcado en negrita, de los 22 factores resultantes solamente los seis primeros presentan valores propios superiores a la unidad, lo que implica que contienen mas información que cada una de las variables originales.

Al considerar únicamente los seis primeros componentes para explicar la variación de los datos, estamos explicando un 75,40% de la varianza total. El primer componente es responsable del 36,70% y el sexto solamente del 4,70%..

Cada componente o factor se relaciona con cada variable original a través de unos coeficientes, de forma que se consideran asociadas a un factor las variables con coeficientes mayores. Esta asociación resulta mas acusada cuando se realiza una rotación de los ejes. En nuestro caso se ha aplicado una rotación Varimax.

En la tabla 4.2.11 se encuentran los valores de los coeficientes que relacionan los seis primeros componentes con las variables originales. Se ha marcado en negrita el mayor valor para cada variable de forma que se pueda asociar a un componente.

Tabla 4.2.11: Coeficientes de relación entre variables y componentes principales

Variable	Componente Principal											
	1		2		3		4		5		6	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
pH <sub>1</sub>	0.6174	0.3506	0.5337	0.8535	-0.0174	-0.1760	0.2361	0.0133	-0.0189	0.1073	0.0042	-0.0728
cond.	0.3189	0.1555	<b>0.7076</b>	<b>0.8427</b>	-0.2574	-0.0113	0.4434	-0.0825	0.0229	-0.0597	0.1670	-0.3417
%M.O	0.1162	0.0073	-0.1236	-0.0486	<b>0.6863</b>	-0.0854	0.1562	<b>0.9513</b>	-0.5009	0.0200	0.0708	0.0020
%CO <sub>3</sub>	<b>0.6626</b>	0.3441	0.1442	0.1434	0.4087	<b>-0.8532</b>	-0.1914	0.1097	-0.0257	0.0865	0.2937	0.0513
Ca	<b>0.7943</b>	<b>0.5248</b>	0.2592	0.1934	0.0248	-0.3969	-0.2242	0.0145	-0.0867	0.2065	-0.0555	-0.1668
Mg	<b>0.4908</b>	<b>0.3786</b>	0.3232	0.0966	-0.4142	0.0103	-0.5166	-0.1744	-0.0852	0.1295	-0.1854	-0.2027
Na	-0.0051	-0.0741	<b>0.6583</b>	0.2557	-0.3204	0.0329	0.1628	0.0010	-0.3315	-0.0578	0.1250	-0.9423
K	<b>0.5436</b>	0.2476	0.1352	0.0543	0.2291	<b>-0.2569</b>	-0.4456	0.2055	-0.4198	-0.0118	0.2350	-0.0324
AG	<b>-0.8933</b>	<b>-0.7636</b>	-0.0421	-0.1905	-0.1522	0.1811	-0.0748	-0.2548	0.0642	-0.1376	0.1371	0.0016
LG	<b>0.4132</b>	<b>0.2406</b>	-0.0534	0.0647	0.3491	-0.0765	0.3670	0.1060	-0.0547	0.0199	-0.2763	0.0382
LF	<b>0.7750</b>	<b>0.6374</b>	0.0454	0.0811	0.4897	-0.3594	-0.0183	0.2296	0.0696	0.1903	-0.0220	0.0897
Arcilla	<b>0.5723</b>	<b>0.4148</b>	-0.3111	0.0495	-0.2959	-0.0683	0.3805	-0.0277	-0.0117	-0.1483	0.1764	-0.0413
As	<b>0.6021</b>	<b>0.4658</b>	-0.4426	-0.0262	-0.2605	-0.0004	0.1970	-0.0610	0.0237	0.0082	-0.1091	0.0751
Cd	0.1242	0.0743	-0.1105	0.0008	0.1694	-0.0474	0.0188	-0.0067	<b>0.6213</b>	<b>0.0942</b>	0.5655	0.0524
Co	<b>0.9080</b>	<b>0.9357</b>	-0.0181	0.1764	-0.1484	-0.0694	0.0599	-0.0582	0.1735	0.0862	-0.1042	-0.0203
Cr	<b>0.9188</b>	<b>0.8268</b>	-0.1387	0.1515	-0.0493	-0.1835	-0.0463	0.0450	0.0335	0.0333	-0.0150	0.0890
Cu	<b>0.7232</b>	<b>0.5911</b>	-0.2740	0.0049	-0.0700	-0.2048	-0.1924	-0.0483	0.0695	-0.0637	0.3119	0.0945
Ni	<b>0.9273</b>	<b>0.9136</b>	-0.1215	0.1275	-0.1569	-0.1195	0.0746	-0.0497	0.1221	0.0205	-0.0535	0.0215
Pb	0.2392	0.1501	<b>-0.5292</b>	-0.0193	0.0807	0.0368	0.3829	<b>0.1880</b>	-0.2419	-0.0054	-0.0802	0.0705
Sb	-0.2102	-0.1104	-0.2075	-0.0275	-0.3787	0.0747	0.2410	-0.0201	<b>-0.4867</b>	<b>-0.9694</b>	0.4572	-0.0548
Sn	0.0317	-0.0102	<b>0.5571</b>	<b>0.1960</b>	0.2981	-0.0368	0.3645	0.0328	0.2391	0.0996	-0.0350	-0.0692
Zn	<b>0.7347</b>	<b>0.6531</b>	-0.1953	0.1275	-0.3909	-0.0193	-0.0560	-0.0860	-0.0623	-0.0816	-0.0732	0.0336

A.- Valores de los coeficientes antes de la rotación de ejes

B.- Valores de los coeficientes después de la rotación de los ejes

Se observa que el componente principal 1 (CP1) se asocia a la textura y a la mayor parte de los metales pesados, a excepción de plomo y estaño que se asocian al CP2 y cadmio y antimonio que lo hacen al CP5. También está fuertemente relacionado con los metales correspondientes al complejo de cambio: calcio, magnesio y potasio.

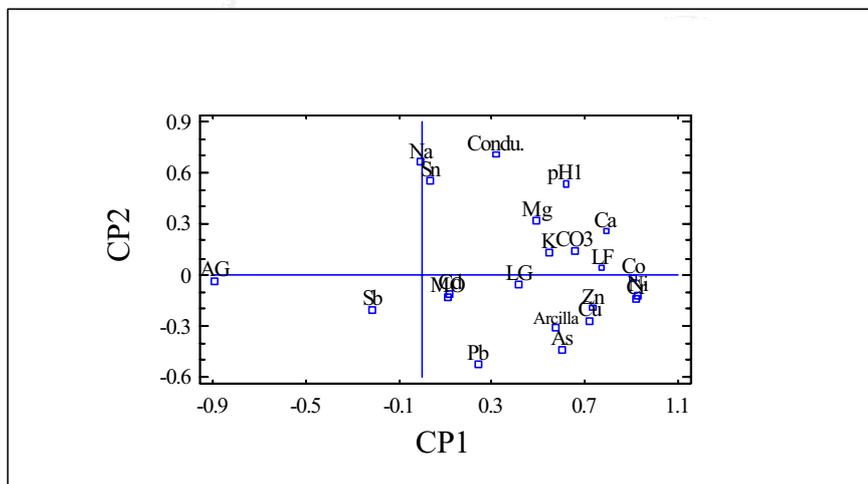
La correlación manifestada entre textura y metales pesados, nos permitirá, en un principio, utilizar ecuaciones de correlación entre esta variable y los metales pesados con el fin de establecer los niveles fondo.

El CP2 refleja la variabilidad debida al pH, la conductividad, y el contenido en sodio de los distintos suelos estudiados.

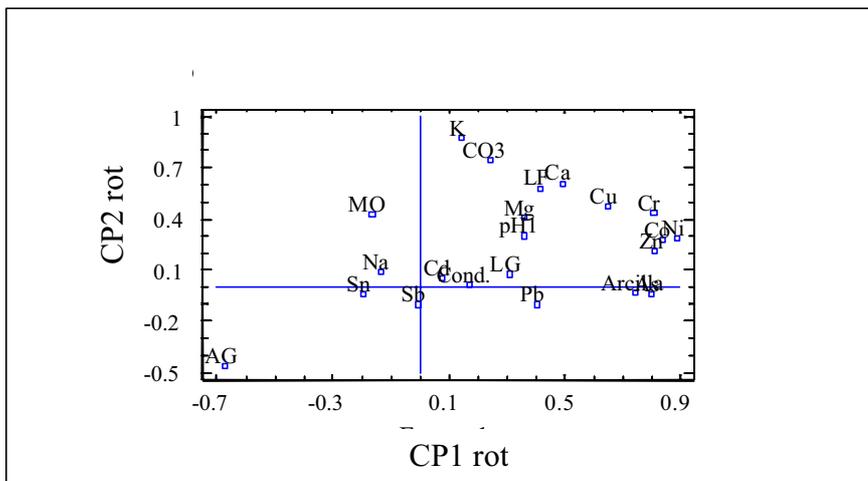
Prácticamente la totalidad de las variables se asocian a los dos primeros componentes. Esta relación de los dos primeros componentes con la totalidad de las variables puede visualizarse en las 4.2.3 y 4.2.4.

El CP3 se asocia a materia orgánica y principalmente al contenido en carbonatos. Los componentes 4 y 6 no presentan una asociación clara con las variables estudiadas.

*Fig. 4.2.3: Relación entre variables y componentes 1y 2*



*Fig. 4.2.4: Relación entre variables y componentes 1y 2 rotados*



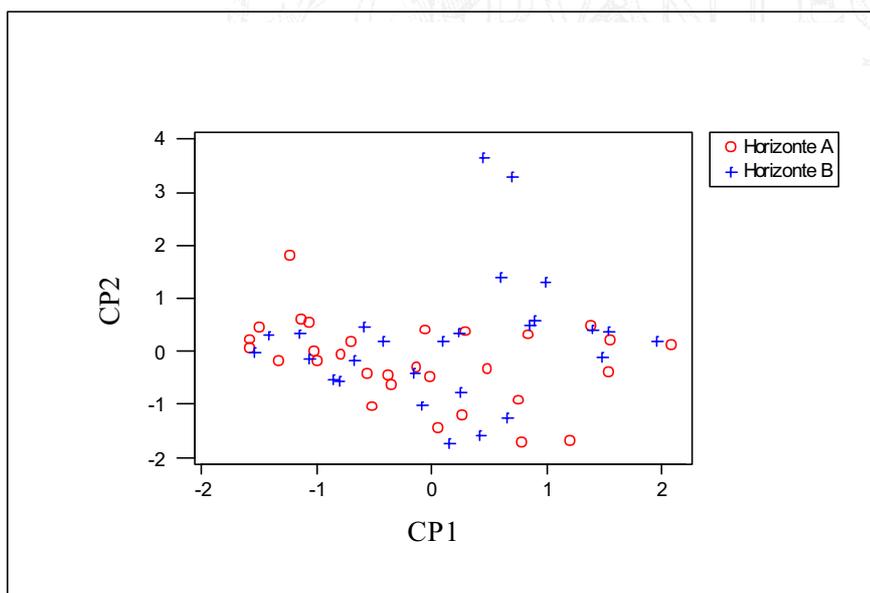
La representación gráfica de los componentes seleccionados, contendrá una información superior a la de cada variable individualmente. Para llevar a cabo esta representación, es necesario conocer los valores que cada componente adopta para cada una de las muestras de suelo analizadas. Estos valores son diferentes antes y después de la rotación y están recogidos en las tablas A.1.6 y A.1.7 en anexos.

La representación gráfica de los valores de los componentes en las muestras analizadas nos permitirá determinar si éstas se distribuyen siguiendo alguna pauta característica en función de los valores de los componentes considerados.

Para obtener una mejor caracterización de las muestras el estudio de esta distribución se ha realizado teniendo en cuenta, por un lado el horizonte de pertenencia de cada muestra y por otro lado la unidad edáfica en que se ha clasificado. Aunque son seis los componentes extraídos, la representación gráfica solamente se ha realizado con los cuatro primeros por ser los responsables de la mayor parte de la variación (64,60% de la varianza).

- **En función del horizonte**

*Fig. 4.2.5: CP2 frente a CP1 según el horizonte. Todas las variables.*

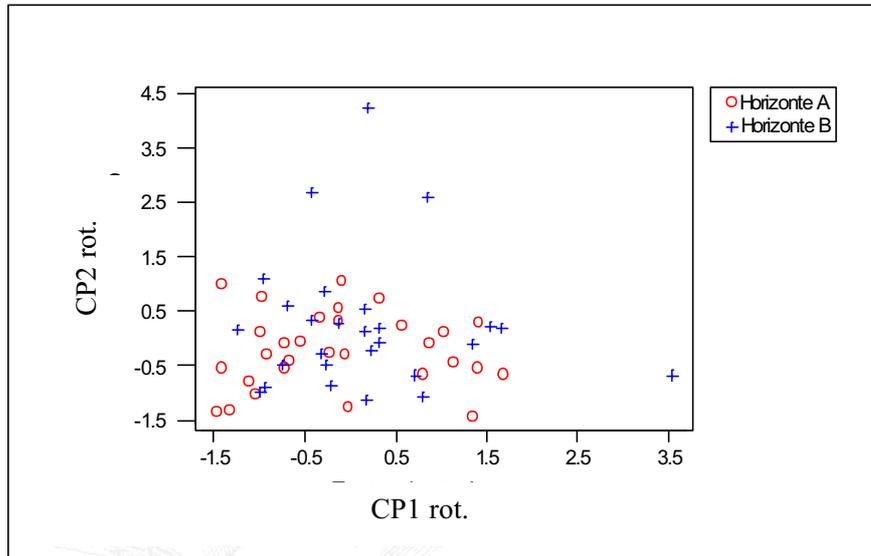


En esta figura se han representado las muestras según los valores del CP1 y el CP2 por ser estos responsables del 48,20 % de la variabilidad encontrada. El factor 1, está asociado a variables que en su mayoría no presentan diferencias significativas entre los dos horizontes, por lo que no se observa una distribución especial de las muestras. Solo existen diferencias,  $B > A$  para el calcio pero no se aprecia esta contribución en la gráfica.

El factor 2 situado en el eje vertical se asocia al pH y al contenido en sodio, que presentan diferencias del tipo  $B > A$  por lo las muestras correspondientes al horizonte B se sitúan hacia valores más altos del factor 2 que las correspondientes al horizonte A.

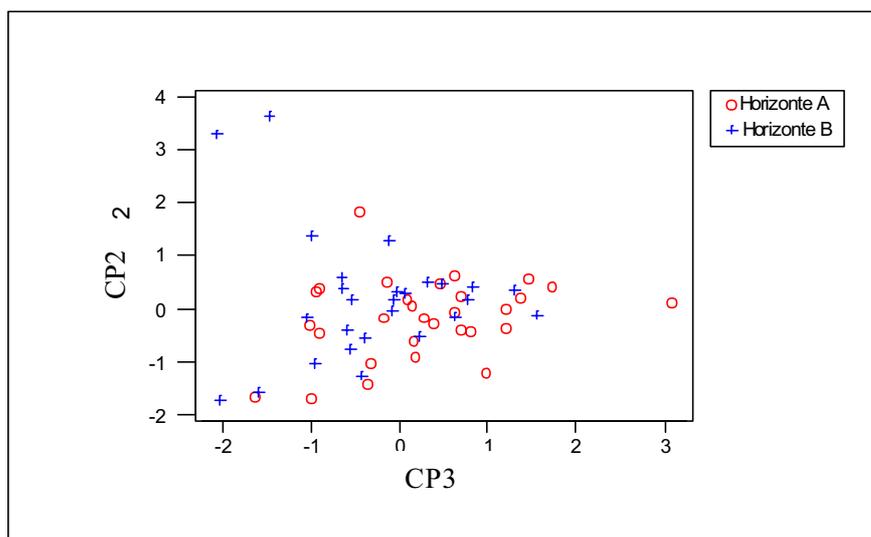
Cuando se consideran los valores de los componentes 1 y 2 después de la rotación figura 4.2.6, se observa un desplazamiento de todas las muestras hacia valores más negativos del factor 1 aunque no existe una clara separación entre las muestras según el horizonte al que pertenecen.

*Fig. 4.2.6: CP2 frente a CP1 según el horizonte después de la rotación de los ejes. Todas las variables.*



En la figura 4.2.7 están representados los valores de los componentes 2 y 3. En este caso si se aprecia claramente la diferencia entre los horizontes A y B con respecto al CP2. También se observa que las muestras correspondientes al horizonte A se colocan hacia la derecha de la gráfica correspondiente a valores más altos del CP3. Esto se debe a que la materia orgánica con diferencias claras entre horizontes de la forma  $A > B$  presenta un elevado coeficiente en el CP3 lo que hace que las muestras se desplacen de esa forma.

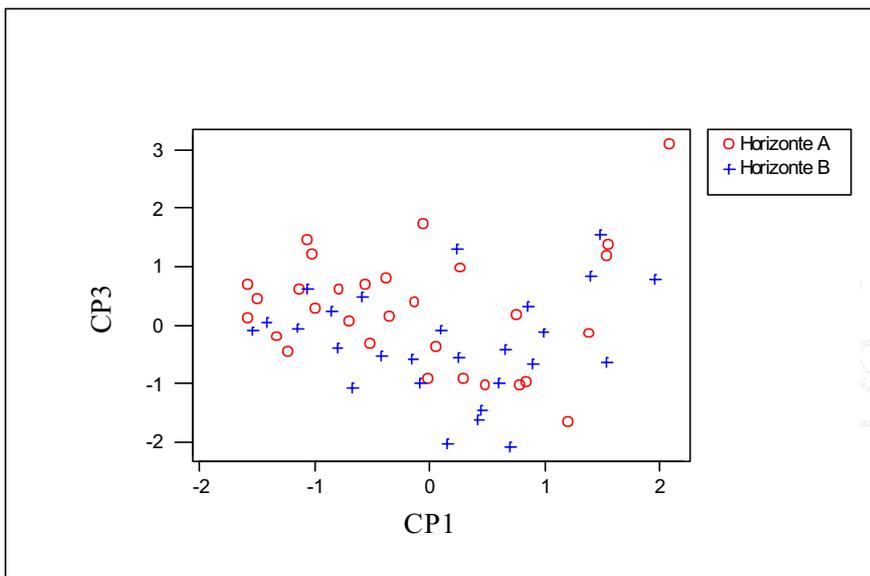
*Fig. 4.2.7: CP2 frente a CP3 según el horizonte. Todas las variables.*



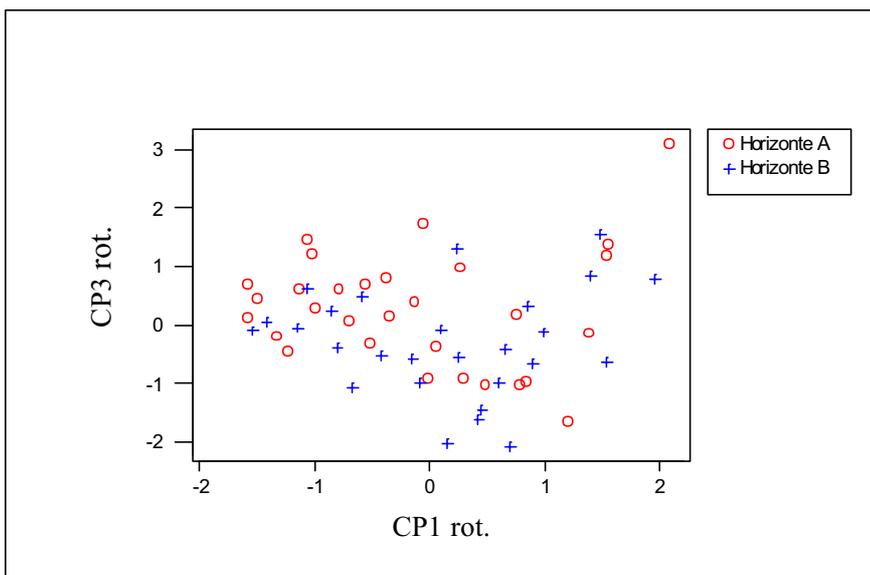
Cuando se consideran estos dos componentes una vez rotados, no se observa ninguna modificación en el comportamiento de las muestras por lo que no se ha incluido la figura correspondiente.

La representación de las muestras en función de los valores de los CP1 y CP3 (sin rotar y rotados) corresponde a las figuras 4.2.8 y 4.2.9.

*Fig. 4.2.8: CP3 frente a CP1 según el horizonte. Todas las variables.*



*Fig. 4.2.9: CP3 frente a CP1 según el horizonte. Después de la rotación de los ejes. Todas las variables.*



En ellas se observa claramente que las muestras correspondientes al horizonte A se desplazan hacia valores más positivos del CP3, correlacionado a la materia orgánica, que las correspondientes al B.

No se incluyen las demás combinaciones de los cuatro primeros componentes, ya que en las figuras resultantes no se observa ninguna diferencia entre los horizontes considerados.

- **En función de la unidad edáfica**

En este caso intentamos comprobar si existen agrupamientos de muestras en función de su pertenencia a una unidad edáfica determinada. Las figuras se han obtenido asignando a cada unidad un número: **1** terrazas, **2** arenas, **3** campiñas, **4** fondo de valle y **5** zona endorreica.

Las figura 4.2.10 y 4.2.11 representan el agrupamiento de muestras para los dos primeros componentes antes y después de la rotación. En la primera gráfica se observa que las muestras correspondientes a Campiñas se encuentran en el centro, las clasificadas como Arenas se sitúan en el mismo eje pero desplazadas hacia la izquierda. Esto implica que un comportamiento diferente de estas dos unidades respecto al factor 1, relacionado con la mayor parte de los metales considerados. El resto de las muestras se distribuyen entremezclándose con las anteriores.

*Fig.4.2.10: CP2 frente a CP1 según la unidad edáfica. Todas las variables.*

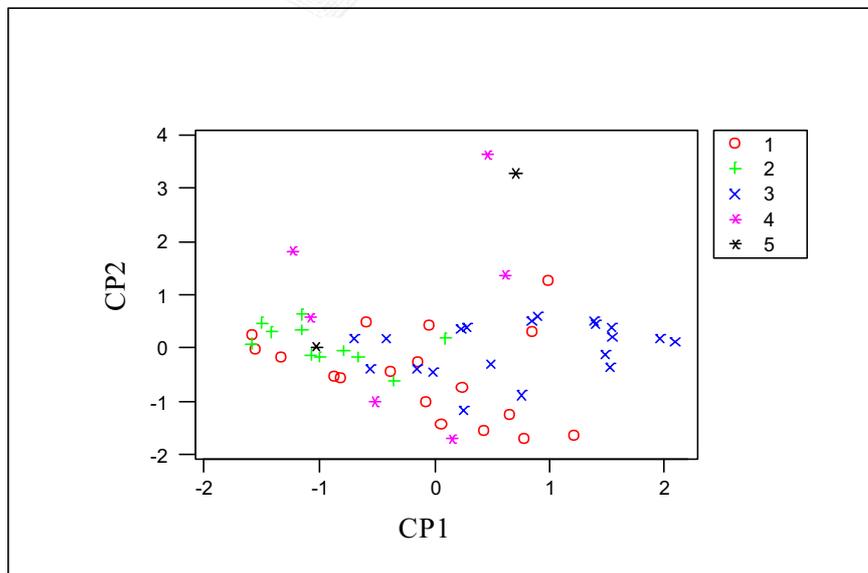
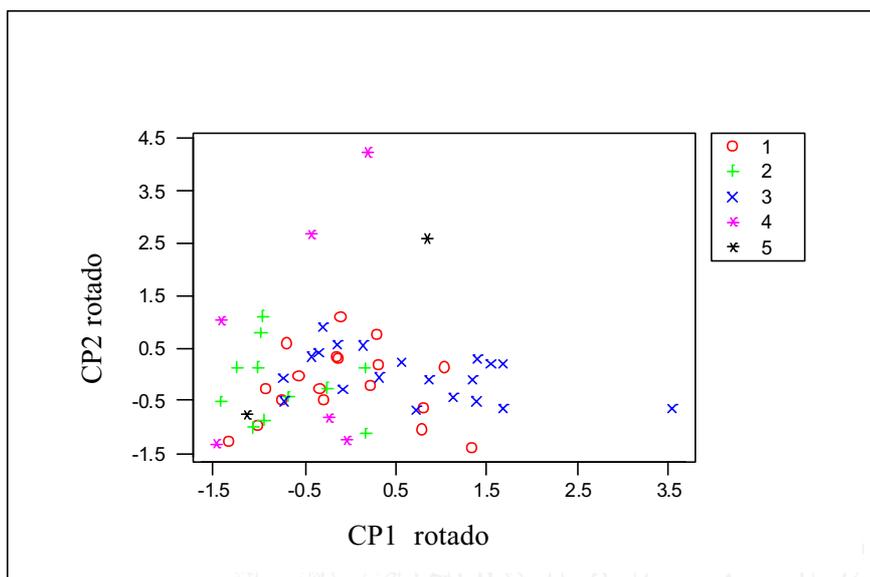
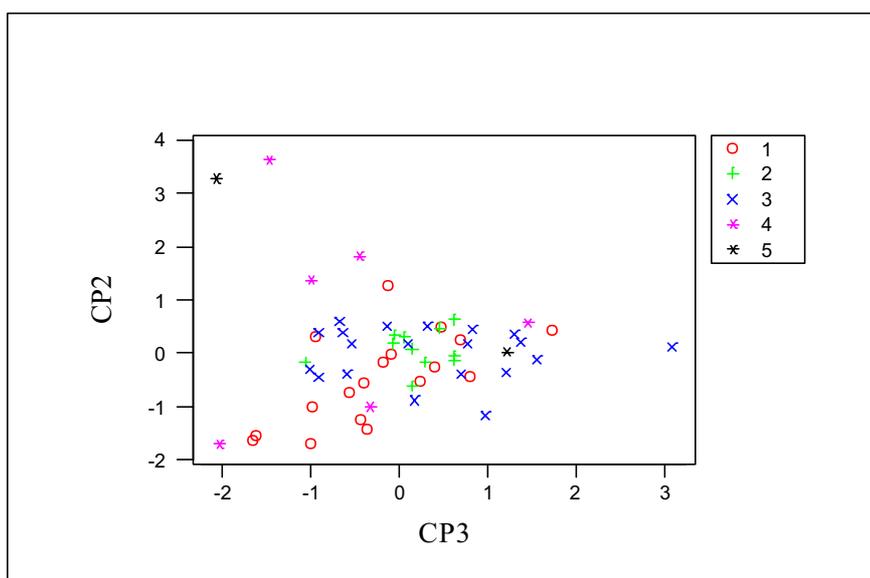


Fig. 4.2.11: CP2 frente a CP1 según la unidad edáfica. Después de la rotación de los ejes. Todas las variables.



Cuando se representan el componente 2 y el 3, antes de la rotación, figura 4.2.12, las muestras pertenecientes a los grupos Campiñas y Arenas están muy agrupadas en la zona central mientras que las de Terraza se colocan en la zona inferior izquierda de la gráfica (valores más negativos de los componentes considerados).

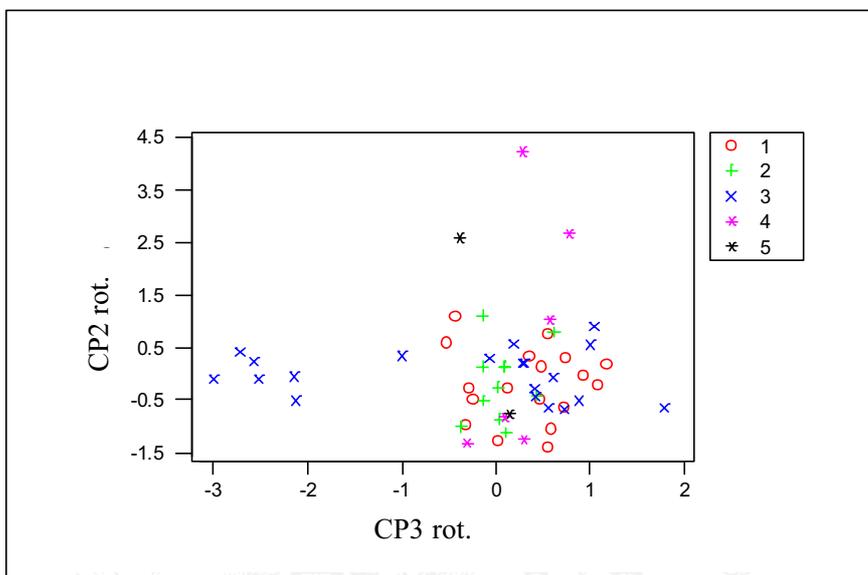
Fig. 4.2.12: CP2 frente a CP3 según la unidad edáfica. Todas las variables.



La rotación de los ejes, figura 4.2.13, pone de manifiesto la separación en dos subgrupos de las muestras correspondientes a Campiñas. El primero, formado por seis elementos, se sitúa en valores negativos del componente 3 mientras que el segundo, constituido por doce muestras, se agrupa en valores ligeramente positivos del factor 3 rotado. Si tenemos en cuenta que este factor presenta la mayor

correlación con el contenido en carbonatos debemos considerar dentro de esta unidad las muestras con contenido en carbonatos claramente diferente.

*Fig. 4.2.13: CP3 frente a CP2 según la unidad edáfica. Después de la rotación de los ejes. Todas las variables.*



La separación del grupo de muestras catalogadas como Campiñas en dos subgrupos en función de los valores del CP3 rotado, se pone de nuevo de manifiesto al representar el componente 3 frente al 1, figura 4.2.14 y 4.2.15.

*Fig. 4.2.14: CP3 frente a CP1 según la unidad edáfica. Todas las variables.*

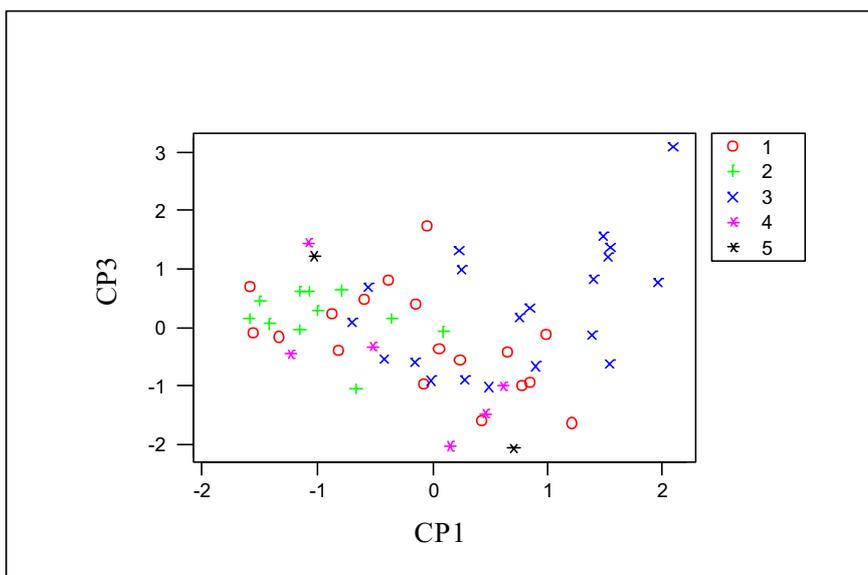
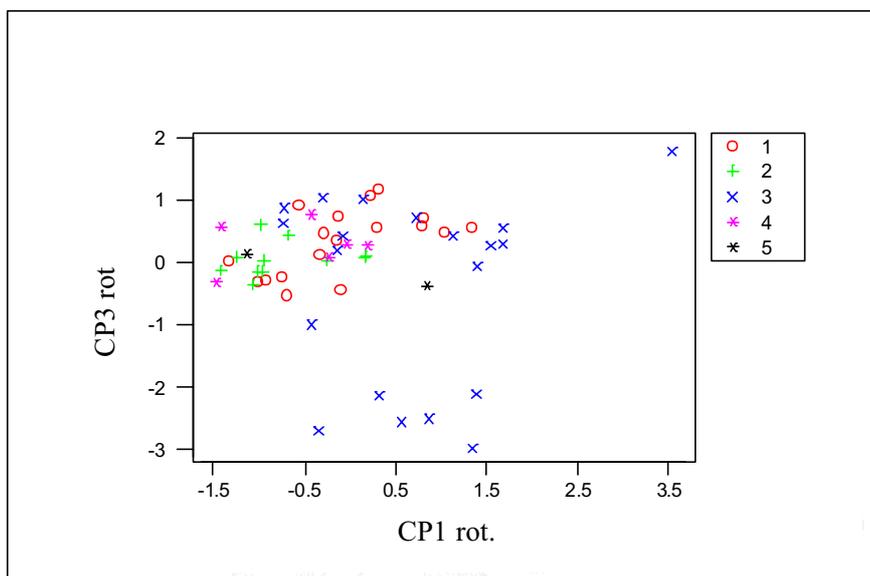


Fig. 4.2.15: CP3 frente a CP1 según la unidad edáfica. Después de la rotación de los ejes. Todas las variables.



#### 4.2.5.1.2 ACP a parámetros físico-químicos

Se ha aplicado el análisis de componentes principales únicamente a las variables físico-químicas de cara al establecimiento de relaciones entre ellas que permitan disminuir la dimensionalidad de la matriz de correlación.

En este caso tampoco se ha considerado la arena fina dentro del estudio.

La matriz de correlación obtenida en este caso, tabla 4.2.12, muestra en negrita los coeficientes estadísticamente significativos, con valores del p-valor (el segundo número que aparece en cada celda) inferiores a 0,05.

*Tabla 4.2.12: Matriz de correlación parámetros físico-químicos*

	pH	Cond.	%MO	%CO <sub>3</sub>	Ca	Mg	Na	K	AG	LG	LF	Arci.
pH	1.000											
Cond.	<b>0.748</b> <b>0.000</b>	1.000										
%MO	0.024 0.857	-0.137 0.308	1.000									
%CO <sub>3</sub>	<b>0.450</b> <b>0.000</b>	0.162 0.228	0.217 0.105	1.000								
Ca	<b>0.592</b> <b>0.000</b>	0.248 0.063	0.052 0.699	<b>0.675</b> <b>0.000</b>	1.000							
Mg	<b>0.303</b> <b>0.022</b>	0.232 0.083	-0.249 0.062	0.166 0.216	<b>0.534</b> <b>0.000</b>	1.000						
Na	<b>0.263</b> <b>0.048</b>	<b>0.553</b> <b>0.000</b>	-0.038 0.780	-0.068 0.617	0.197 0.142	<b>0.294</b> <b>0.026</b>	1.000					
K	<b>0.306</b> <b>0.020</b>	0.055 0.687	<b>0.323</b> <b>0.014</b>	<b>0.572</b> <b>0.000</b>	<b>0.527</b> <b>0.000</b>	<b>0.458</b> <b>0.000</b>	0.063 0.641	1.000				
AG	<b>-0.543</b> <b>0.000</b>	<b>-0.276</b> <b>0.038</b>	<b>-0.290</b> <b>0.029</b>	<b>-0.559</b> <b>0.000</b>	<b>-0.695</b> <b>0.000</b>	<b>-0.435</b> <b>0.000</b>	-0.002 0.987	<b>-0.439</b> <b>0.001</b>	1.000			
LG	0.243 0.068	0.098 0.470	0.222 0.096	<b>0.273</b> <b>0.040</b>	0.230 0.086	-0.040 0.769	-0.085 0.530	0.118 0.380	<b>-0.495</b> <b>0.000</b>	1.000		
LF	<b>0.451</b> <b>0.000</b>	0.125 0.353	<b>0.333</b> <b>0.011</b>	<b>0.703</b> <b>0.000</b>	<b>0.609</b> <b>0.000</b>	0.167 0.216	-0.145 0.282	<b>0.484</b> <b>0.000</b>	<b>-0.757</b> <b>0.000</b>	<b>0.480</b> <b>0.000</b>	1.000	
Arci.	0.183 0.174	0.175 0.192	-0.026 0.850	0.248 0.063	<b>0.366</b> <b>0.005</b>	0.097 0.472	0.011 0.934	0.091 0.500	<b>-0.520</b> <b>0.000</b>	0.240 0.073	<b>0.262</b> <b>0.049</b>	1.000

Se aprecia que el pH presenta correlación positiva con la conductividad, con todos los metales del complejo de cambio, con el contenido en carbonatos y con la fracción limo fino y negativa con el contenido en arena gruesa.

La conductividad se correlaciona fuertemente con el sodio como es lógico. El contenido en materia orgánica se correlaciona con el potasio y limo fino positivamente y con arena gruesa de forma negativa. Los carbonatos con calcio, potasio, arena gruesa, limo grueso y limo fino.

Los metales del complejo de cambio están correlacionados entre sí excepto el sodio que solo lo está con el potasio. Una vez demostrada la existencia de correlaciones entre las variables, aplicamos el análisis de componentes principales para extraer los valores propios de cada componente así como el porcentaje de la varianza explicada por cada uno (tabla 4.2.13) de esta forma podemos seleccionar el número mínimo de componentes que representan la mayor parte de la variabilidad de los datos.

Del análisis de los resultados se deduce que solo son necesarios cuatro factores o componentes para explicar el 75.2% de la varianza de los resultados

cuando se extraen sin rotar los ejes, sin embargo al producirse la rotación son nueve los componentes con valor propio superior a la unidad lo que no introduce ninguna mejora en la interpretación por lo que no lo consideraremos.

La relación de los CP con las variables originales se establece a través de unos coeficientes o cargas cuyos valores se recogen en la tabla 4.2.14.

Tabla 4.2.13: Valores propios de los componentes principales. Variables fisico-químicas

CP	Valor Propio		%Varianza explicada	%Varianza acumulada
	A	B	A	A
1	<b>4.5898</b>	<b>1.8194</b>	<b>38.2</b>	<b>38.2</b>
2	<b>2.0403</b>	<b>1.2444</b>	<b>17.0</b>	<b>55.2</b>
3	<b>1.2798</b>	<b>1.2079</b>	<b>10.7</b>	<b>65.9</b>
4	<b>1.1183</b>	<b>1.1943</b>	<b>9.3</b>	<b>75.2</b>
5	0.7996	<b>1.1535</b>	6.7	81.9
6	0.6947	<b>1.1234</b>	5.8	87.7
7	0.4779	<b>1.1082</b>	4.0	91.7
8	0.3973	<b>1.0836</b>	3.3	95
9	0.2651	<b>1.0324</b>	2.2	97.2
10	0.1871	0.7529	1.6	98.8
11	0.0777	0.1721	0.6	99.4
12	0.0725	0.1078	0.6	100

A.- Valores propios antes de la rotación de ejes

B.- Valores propios después de la rotación de los ejes

Tabla 4.2.14: Contribución de las variables fisico-químicas en los Componentes Principales.

Variable	Componente Principal											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
pH	-0.724	0.395	0.245	-0.180	0.326	-0.050	-0.217	0.025	0.205	-0.086	-0.050	-0.139
Cond.	-0.430	<b>0.701</b>	0.409	-0.217	0.132	-0.079	-0.120	0.154	-0.130	0.084	0.088	0.127
%MO	-0.242	-0.539	0.072	<b>-0.640</b>	-0.388	-0.100	-0.208	-0.096	0.087	0.093	0.078	-0.020
%CO <sub>3</sub>	<b>-0.768</b>	-0.245	-0.136	-0.059	0.279	-0.282	0.313	0.030	-0.047	0.260	-0.019	-0.048
Ca	<b>-0.854</b>	0.103	-0.216	0.145	0.018	-0.074	0.156	-0.255	0.269	-0.089	0.069	0.115
Mg	-0.481	0.450	<b>-0.544</b>	0.250	-0.148	0.346	-0.169	-0.022	-0.045	0.142	0.090	-0.077
Na	-0.159	<b>0.727</b>	0.049	-0.355	-0.414	0.017	0.339	-0.124	-0.080	-0.055	-0.064	-0.050
K	<b>-0.644</b>	-0.134	-0.545	-0.237	-0.104	-0.022	0.009	0.427	0.003	-0.134	-0.043	0.043
AG	<b>0.881</b>	0.142	-0.111	-0.164	0.161	-0.106	0.229	0.146	0.082	-0.078	0.184	-0.077
LG	-0.460	-0.341	0.510	0.035	-0.052	<b>0.561</b>	0.233	0.168	0.102	0.029	0.025	-0.005
LF	<b>-0.806</b>	-0.382	0.052	-0.035	0.165	0.042	0.011	-0.162	-0.313	-0.200	0.075	-0.042
Arci.	-0.443	-0.028	0.335	<b>0.575</b>	-0.432	-0.378	-0.013	0.157	0.008	-0.030	0.045	-0.055

A excepción del contenido en limo grueso, el resto de las variables presentan los máximos valores de carga en uno de los cuatro componentes principales considerados significativos. El CP1 explica la variabilidad de las muestras debido a pH, contenido en carbonatos, calcio, potasio, arena gruesa y limo fino.

El CP2 se relaciona con la conductividad y el contenido en sodio.

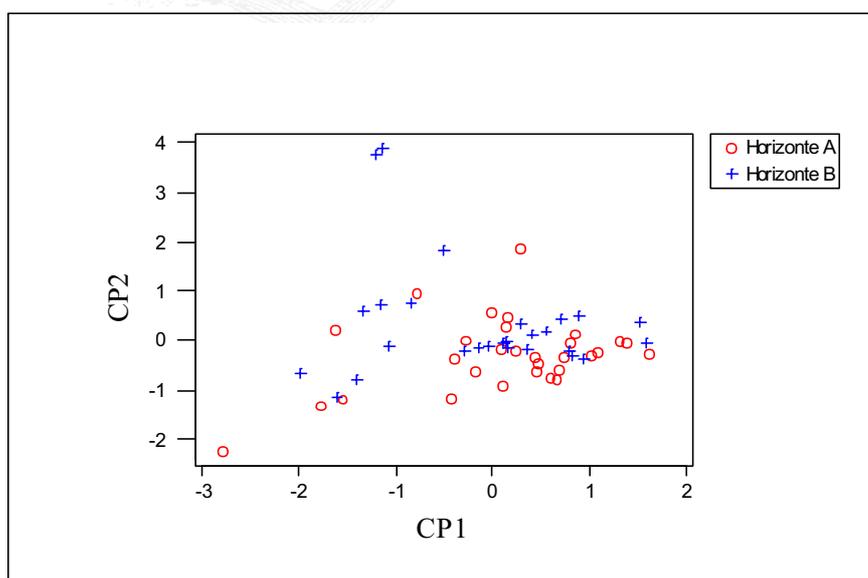
El CP3 explica la variación en el contenido en magnesio y finalmente al CP4 contribuye la materia orgánica y el contenido en arcilla.

Para cada muestra, es posible determinar los valores adoptados por cada componente o factor. En la tabla A.1.8 situada en anexos se encuentran recogidos estos valores para los doce componentes determinados.

El estudio de estos valores no permite distinguir si existe un agrupamiento en las muestras siguiendo alguna pauta determinada. El análisis se simplifica representando gráficamente estas variaciones. Como en el ACP realizado a la totalidad de las variables, la representación se realiza teniendo en cuenta el horizonte al que pertenece cada muestra y su unidad edáfica.

- **En función del horizonte**

*Fig. 4.2.16: CP2 frente a CP1 según el horizonte. Variables físico-químicas*

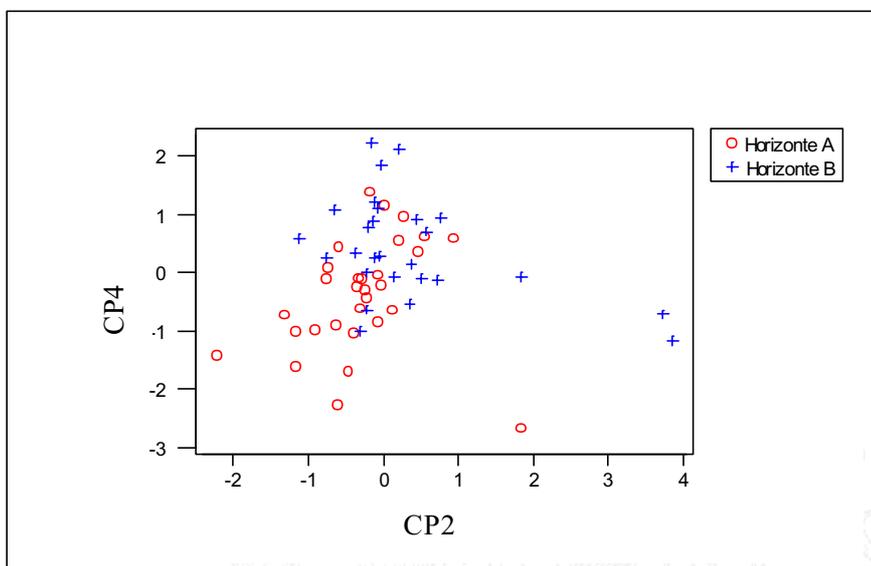


Al representar los factores 1 y 2 responsables del 55,2% de la varianza se observa que las muestras correspondientes al horizonte B se sitúan ligeramente por encima de las del A, lo que implica mayor conductividad para el horizonte B.

Al representar los factores 2 y 4 (figura 4.2.17), nos encontramos con que las muestras pertenecientes al horizonte se sitúan hacia valores del factor 4 inferiores a las del horizonte B, comportamiento lógico si tenemos en cuenta que el factor 4 se

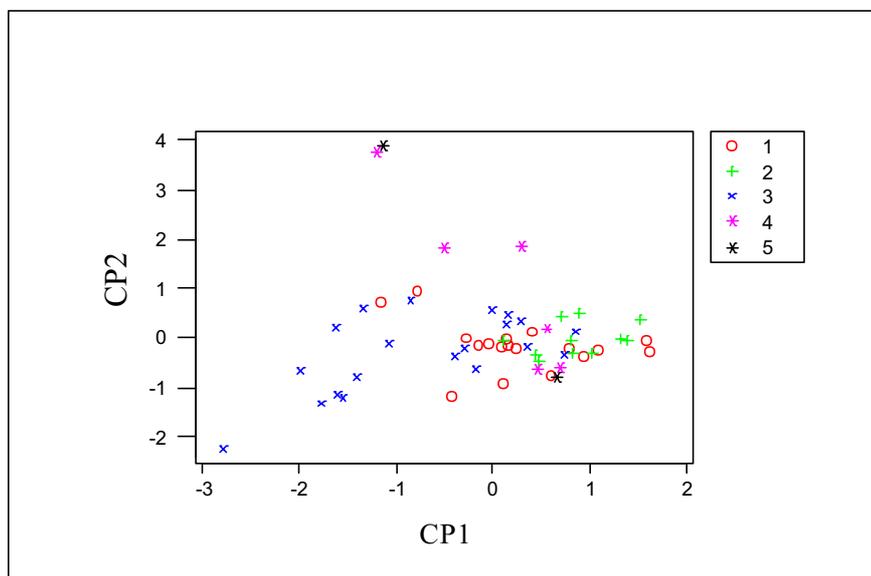
correlaciona negativamente con el contenido en materia orgánica y el horizonte A presenta contenidos más altos que el B.

Fig. 4.2.17: CP4 frente a CP2 según el horizonte. Variables físico-químicas



- **En función de la unidad edáfica**

Fig. 4.2.18: CP2 frente a CP1 según la unidad edáfica. Variables físico-químicas



Al representar en función de la unidad edáfica observamos que la distribución se invierte respecto a cuando se consideran todas las variables de forma que la muestras tipificadas como Arenas se sitúan en la parte derecha de la gráfica mientras que las de Campiñas se colocan en la zona izquierda.

**4.2.5.1.3 ACP a metales pesados**

El análisis llevado a cabo sigue la misma estructura que el realizado con los parámetros físico-químicos.

En la tabla 4.2.15 se encuentran los valores de la matriz de correlación obtenida. En las tablas 4.2.16 y 4.2.17 se recoge la composición de los componentes principales obtenidos, los valores propios y la varianza de los mismos. Finalmente en anexos, tablas A.1.9 y A.1.10, aparecen los valores que estos componentes adoptan para cada una de las muestras analizadas.

El segundo número de cada celda representa el p-valor (probabilidad) obtenido al comprobar si el coeficiente de correlación entre dos metales es significativo. De esta forma se comprueba que existe correlación entre:

Arsénico-Cobalto, Arsénico-Cromo, Arsénico-Cobre, Arsénico-Níquel, Arsénico-Plomo, Arsénico-Cinc, Cobalto-Cromo, Cobalto-Níquel, Cobalto-Cinc, Cromo-Cobre, Cromo-Níquel, Cromo-Cinc, Cobre-Níquel, Cobre-Plomo, Cobre-Cinc, Níquel-Cinc y Plomo-Cinc. El Cadmio no presenta correlación con ninguno de los demás metales estudiados.

*Tabla 4.2.15: Matriz de correlación metales pesados*

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Sb	Sn	Zn
As	1.000									
Cd	0.024 0.857	1.000								
Co	<b>0.547</b> <b>0.000</b>	0.143 0.289	1.000							
Cr	<b>0.609</b> <b>0.000</b>	0.125 0.355	<b>0.850</b> <b>0.000</b>	1.000						
Cu	<b>0.440</b> <b>0.001</b>	0.232 0.083	<b>0.651</b> <b>0.000</b>	<b>0.709</b> <b>0.000</b>	1.000					
Ni	<b>0.662</b> <b>0.000</b>	0.111 0.412	<b>0.956</b> <b>0.000</b>	<b>0.874</b> <b>0.000</b>	<b>0.697</b> <b>0.000</b>	1.000				
Pb	<b>0.390</b> <b>0.003</b>	0.011 0.938	0.203 0.131	0.237 0.076	<b>0.262</b> <b>0.049</b>	0.223 0.095	1.000			
Sb	-0.026 0.850	-0.196 0.144	-0.204 0.129	-0.146 0.279	-0.008 0.952	-0.125 0.353	0.014 0.915	1.000		
Sn	-0.122 0.366	0.026 0.850	0.055 0.683	-0.078 0.562	-0.160 0.234	0.019 0.888	-0.178 0.185	-0.198 0.140	1.000	
Zn	<b>0.558</b> <b>0.000</b>	0.018 0.892	<b>0.733</b> <b>0.000</b>	<b>0.692</b> <b>0.000</b>	<b>0.567</b> <b>0.000</b>	<b>0.753</b> <b>0.000</b>	<b>0.281</b> <b>0.034</b>	0.029 0.831	-0.204 0.127	1.000

Tabla 4.2.16: Valores propios de los componentes principales. Metales pesados

CP	Valor Propio		%Varianza explicada		%Varianza acumulada	
	A	B	A	B	A	B
1	<b>4.6293</b>	<b>3.3528</b>	<b>46.293</b>	<b>33.520</b>	<b>46.293</b>	<b>33.520</b>
2	<b>1.42831</b>	<b>1.0455</b>	<b>14.283</b>	<b>10.460</b>	<b>60.576</b>	<b>43.980</b>
3	<b>1.02411</b>	<b>1.0338</b>	<b>10.241</b>	<b>10.340</b>	<b>70.817</b>	<b>54.320</b>
4	0.899825	<b>1.0173</b>	8.998	<b>10.170</b>	79.815	<b>64.490</b>
5	0.722496	<b>1.0130</b>	7.225	<b>10.130</b>	87.040	<b>74.620</b>
6	0.493884	0.9574	4.939	9.570	91.979	84.190
7	0.384208	0.7986	3.842	7.990	95.821	92.180
8	0.244434	0.5787	2.444	5.790	98.266	97.970
9	0.145898	0.1746	1.459	1.750	99.725	99.720
10	0.0275364	0.0283	0.275	0.280	100.000	100.000

A.- Valores propios antes de la rotación de ejes

B.- Valores propios después de la rotación de los ejes

Tabla 4.2.17: Contribución de las variables en los Componentes Principales. Metales pesados

Variable	Componente Principal									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
As	<b>0.735</b>	0.185	-0.046	0.269	0.070	0.536	-0.222	-0.096	0.019	-0.023
Cd	0.163	-0.440	<b>0.776</b>	-0.233	0.276	0.176	0.121	0.022	-0.011	0.003
Co	<b>0.917</b>	-0.212	-0.144	-0.064	-0.025	-0.069	0.124	0.173	0.165	-0.105
Cr	<b>0.917</b>	-0.080	-0.062	-0.077	-0.067	-0.043	-0.092	0.200	-0.298	-0.003
Cu	<b>0.788</b>	0.028	0.186	-0.227	0.088	-0.335	-0.346	-0.227	0.040	-0.011
Ni	<b>0.951</b>	-0.121	-0.161	-0.067	0.015	0.020	0.019	0.117	0.141	0.125
Pb	0.375	0.395	0.308	<b>0.689</b>	0.265	-0.228	0.088	0.064	0.000	0.005
Sb	-0.122	<b>0.693</b>	-0.168	-0.435	0.526	0.044	0.029	0.089	-0.001	-0.007
Sn	-0.118	<b>-0.680</b>	-0.447	0.187	0.524	-0.044	0.009	-0.097	-0.049	-0.001
Zn	<b>0.829</b>	0.185	-0.104	-0.094	-0.083	0.013	0.410	-0.280	-0.075	0.002

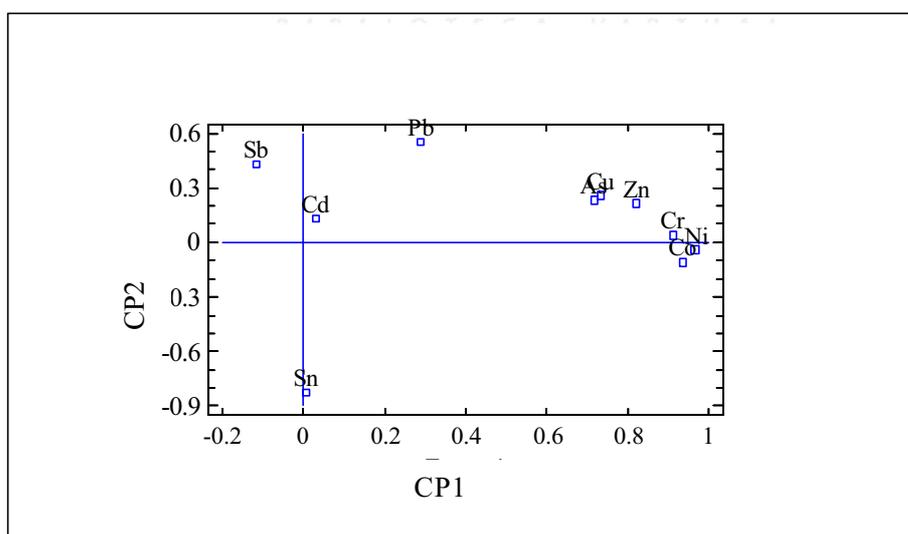
Del estudio de la tabla 4.2.16 se deduce, que al extraer los valores propios de la matriz de correlación, de los 10 componentes principales extraídos solo tres presentan valores propios superiores a la unidad por lo que serán los únicos significativos. Estos tres factores explican el 70,810% de la varianza.

Al realizar la rotación de los ejes el número de factores con valor propio superior a la unidad se amplía a cinco y con ellos el porcentaje de varianza explicada sería de 74,62%.

Los tres componentes seleccionados se asocian a la mayor parte de las variables originales. Seis de los metales se asocian al primer factor: arsénico, cobalto, cromo, cobre, níquel y cinc. El segundo componente explica la variación del antimonio y el estaño y el tercero se asocia únicamente al cadmio. El plomo presenta su máxima contribución en el cuarto componente (no significativo) y su contribución en los tres primeros es prácticamente la misma.

La representación gráfica de las variables respecto a los dos primeros componentes responsables del 60,6% de la varianza, figura 4.2.19, muestra el distinto agrupamiento de los metales comentado anteriormente. Puede apreciarse que el estaño presenta correlación negativa con el segundo componente, mientras que la correlación de cromo, níquel y cobalto con el CP1 es muy alta y positiva.

*Fig. 4.2.19: Relación de las variables con componentes 1 y 2. Metales pesados*

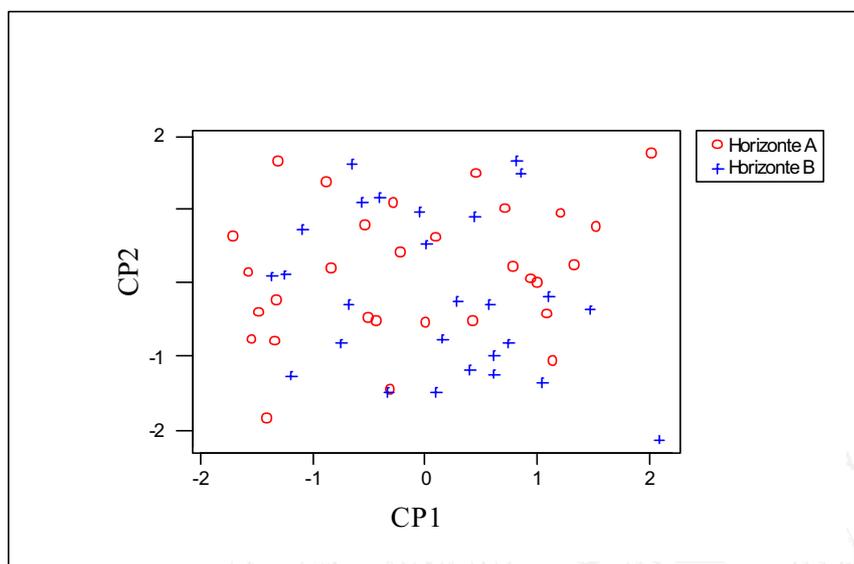


La representación gráfica de los valores que los factores adoptan en cada una de las muestras analizadas, pretende determinar si se produce algún tipo de agrupamiento natural en función de los valores de estos componentes. En este sentido se estudiará si se produce agrupamiento por horizontes o por unidad edáfica.

- **En función del horizonte**

El estudio de las diferencias entre horizontes desarrollado en el apartado 4.2.4.4 estableció la existencia de diferencias significativas entre horizontes para cobalto y para níquel de la forma B>A. Estos dos metales aparecen en el primer factor por lo que la diferenciación entre horizontes se hará sobre este factor. De esta forma en la figura 4.2.20 se representa el factor 2 sobre el factor 1 a los que se asocian 8 de los 10 metales pesados estudiados. La representación no permite una diferenciación clara entre muestras de cada horizonte.

Fig. 4.2.20: CP2 frente a CP1 según el horizonte. Metales pesados



Realizamos una rotación Varimax y comprobamos si la contribución de los metales a los nuevos factores permite observar diferencias entre horizontes.

El agrupamiento de las variables en los factores después de la rotación de los ejes está recogido en la tabla 4.2.18.

Tabla 4.2.18: Contribución de las variables a los factores después de la rotación. Metales pesados

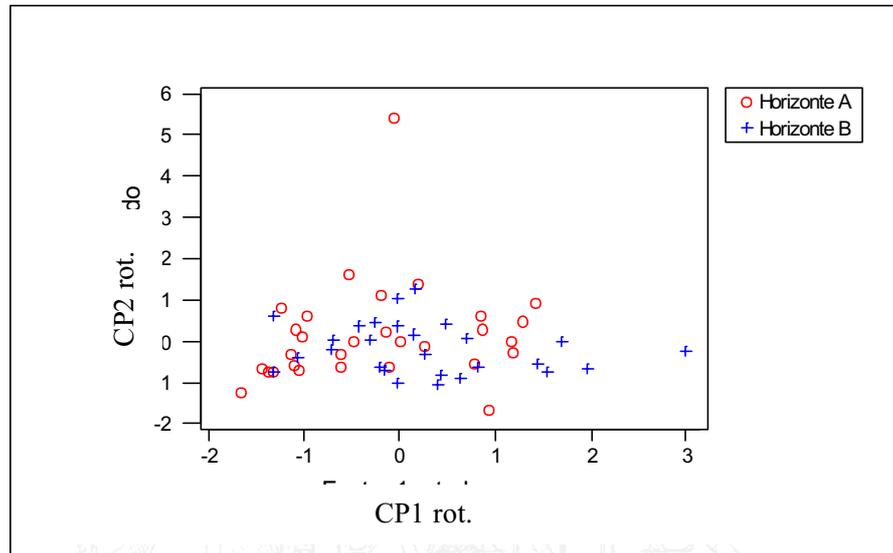
Variable	Factores rotados									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
As	0.423	0.204	0.062	-0.006	0.002	<b>0.868</b>	-0.093	-0.112	-0.028	0.000
Cd	0.064	0.000	-0.010	<b>0.990</b>	-0.096	-0.003	-0.079	0.007	-0.004	0.000
Co	<b>0.951</b>	0.071	-0.057	0.063	-0.110	0.125	-0.135	-0.136	0.087	-0.110
Cr	<b>0.842</b>	0.085	0.061	0.046	-0.073	0.217	-0.238	-0.089	-0.401	0.000
Cu	0.536	0.118	0.101	0.140	0.031	0.112	<b>-0.803</b>	-0.099	-0.033	0.001
Ni	<b>0.920</b>	0.068	-0.037	0.035	-0.039	0.265	-0.193	-0.133	0.059	0.127
Pb	0.109	<b>0.975</b>	0.086	0.000	0.007	0.146	-0.072	-0.057	-0.009	0.000
Sb	-0.094	0.007	0.098	-0.097	<b>0.986</b>	0.001	-0.016	-0.022	0.007	0.001
Sn	0.015	-0.083	<b>-0.987</b>	0.010	-0.098	-0.044	0.058	0.059	0.008	0.000
Zn	0.634	0.125	0.142	-0.021	0.055	0.187	-0.134	<b>-0.711</b>	-0.020	0.001

En el factor 1 sigue apareciendo cobalto, cromo y níquel como metales con más contribución. Dado que cobalto y níquel presentan diferencias significativas entre horizontes, su representación debería mostrar diferencias en este sentido.

La figura 4.2.21 corresponde a la representación de los valores de los componentes 1 y 2 para cada muestra una vez realizada la rotación (tabla A.1.10 de

anexos). Se observa claramente que las muestras pertenecientes al horizonte B tienen valores más positivos del factor 1 que las del horizonte A.

*Fig. 4.2.21: CP2 frente a CP1 después de la rotación según el horizonte. Metales pesados*

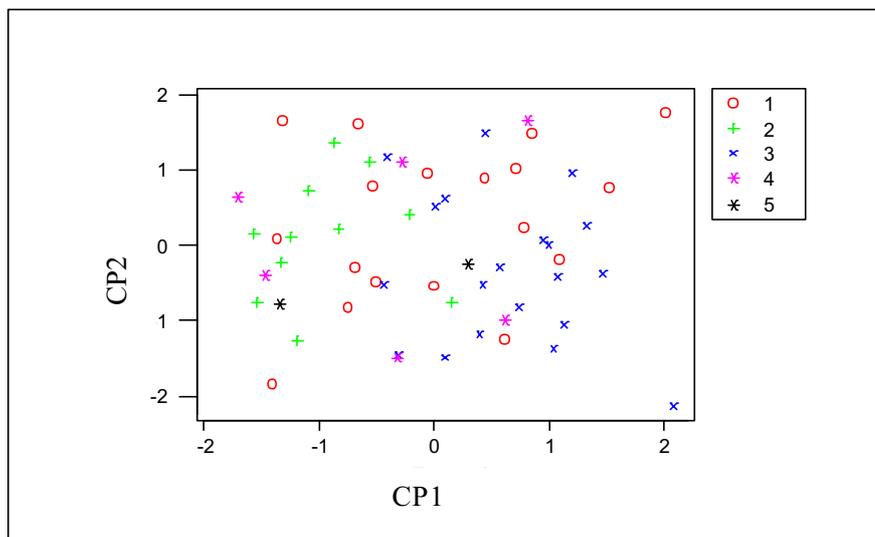


- **En función de la unidad edáfica**

La representación de los valores en función de la unidad edáfica conduce a las figuras 4.2.22 y 4.2.23.

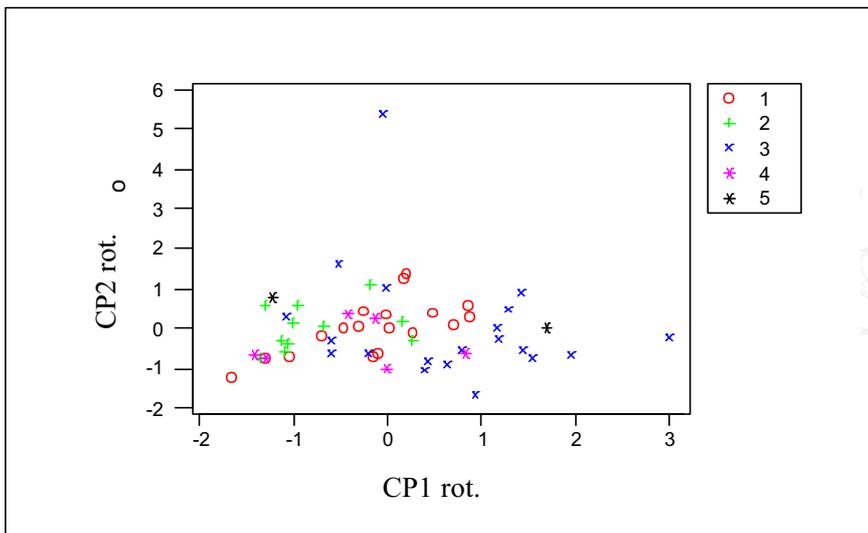
La primera corresponde a los valores que los dos primeros factores adoptan en cada muestra. No se observa una clara diferenciación entre unidades edáficas aunque se aprecia una distribución hacia valores del factor más negativos de las muestras del grupo de arenas frente al de campiñas que se sitúa hacia valores más positivos.

*Fig. 4.2.22: CP2 frente a CP1 según la unidad edáfica. Metales pesados*



La figura 4.2.23 representa la distribución de las muestras una vez realizada la rotación. En este caso, se aprecia la separación de los grupos clasificados como arenas y campiñas respecto al factor 1, mientras que se sitúan en el mismo eje respecto al 2. El grupo de terrazas se encuentra en la zona intermedia entre los dos grupos. Si tenemos en cuenta que el factor 1 después de la rotación, se asocia fundamentalmente a cromo, cobalto, níquel y en menor medida al cinc, parece obvio considerar que existen diferencias en cuanto al contenido en estos metales entre las muestras que pertenecen a campiñas y las que pertenecen al grupo de arenas, de forma que puesto que la correlación del factor con los metales es positiva las muestras que presentan mayores concentraciones son las del grupo de campiñas.

Fig. 4.2.23: CP2 frente a CP1 después de la rotación según la unidad edáfica. Metales pesados



#### 4.2.5.2 Análisis Cluster

Como se ha visto en apartados anteriores, otro tipo de análisis multivariante útil para el estudio de los datos es el análisis cluster, método fundamentalmente gráfico que permite la asociación en familias tanto de parámetros como de las muestras de suelo.

En todos los caso se ha utilizado como método de agrupamiento el de Ward, la correlación como medida de similitud entre variables y la distancia euclídea como medida de similitud entre muestras.

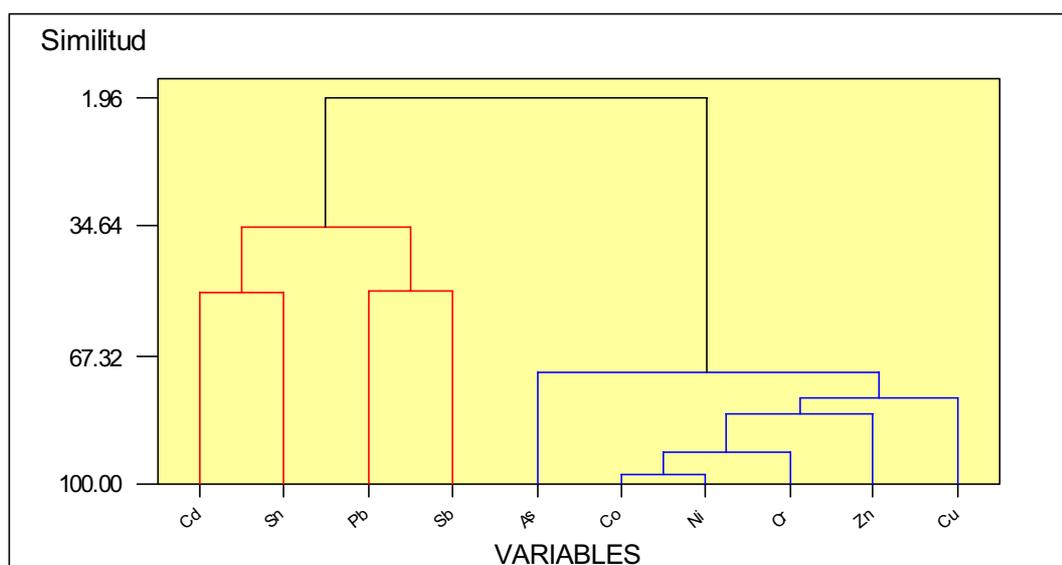
- **Agrupamiento de variables:**

Los resultados obtenidos se muestran de forma gráfica a través del dendrograma correspondiente. El agrupamiento de variables se ha realizado de menor a mayor complejidad, de forma que inicialmente se han considerado solamente los metales pesados y posteriormente se han introducido el resto de las variables. Al igual que en el ACP no se ha incluido como variable el contenido en arena fina.

### Metales pesados

El dendrograma obtenido (figura 4.2.24) muestra dos grandes grupos. En color azul se ha señalado el grupo constituido por arsénico, cobalto, níquel, cromo, cinc y cobre. Estos metales son los mismos asociados al primer factor obtenido al realizar el análisis de componentes principales considerando únicamente los metales pesados. El segundo grupo del dendrograma, señalado en rojo, contiene al resto de los metales: cadmio, plomo, estaño y antimonio.

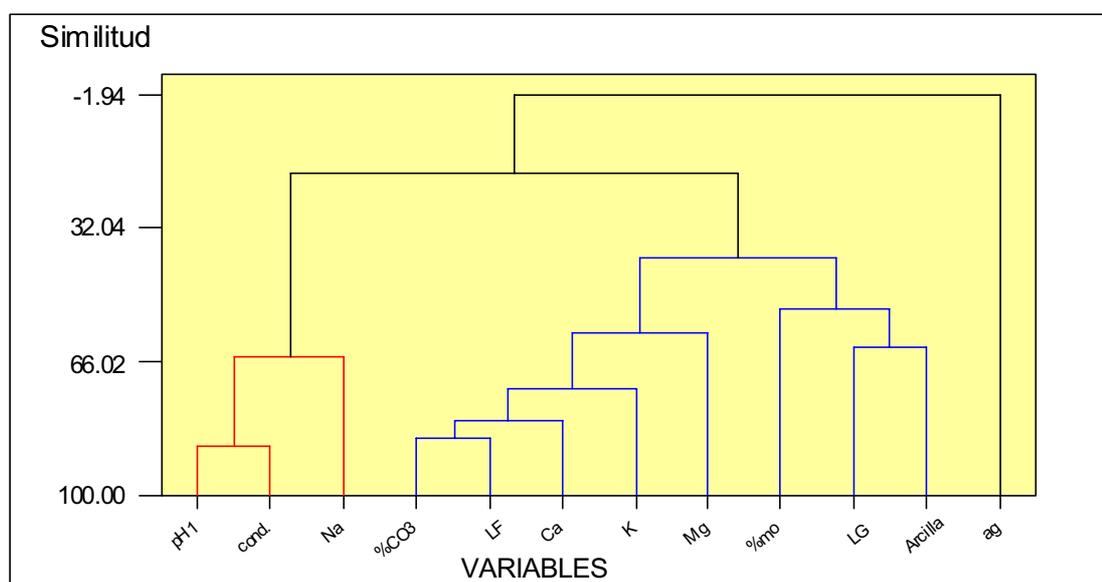
*Fig. 4.2.24: Análisis cluster. Metales pesados*



### Parámetros físico - químicos

La figura 4.2.25 representa el dendrograma obtenido al considerar como variables los parámetros físico-químicos.

*Fig. 4.2.25: Análisis cluster. Parámetros físico-químicos*



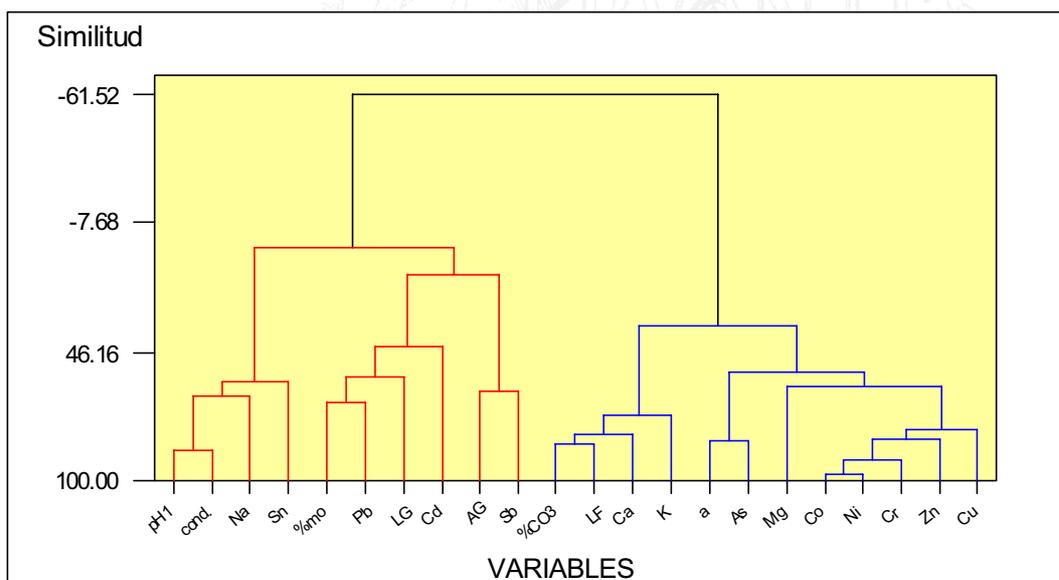
El contenido en arena gruesa, señalado en negro, se separa del resto de los parámetros y forma un grupo aislado a la derecha de la gráfica. El resto de las variables da lugar a una nueva división formando dos nuevos grupos, marcados en rojo y azul en la gráfica. El primero agrupa pH, conductividad y sodio, agrupamiento que resulta lógico al ser la conductividad función del contenido en iones con mayor movilidad como es el sodio.

En el segundo agrupamiento, marcado en azul, se distinguen dos subgrupos, por una lado el formado por el contenido en carbonatos, limo fino y el resto de los metales que forman el complejo de cambio (calcio, magnesio y potasio) y el segundo formado por la materia orgánica y dos parámetros edáficos: limo grueso y contenido en arcilla.

#### Todas las variables

Se ha realizado el análisis cluster considerando conjuntamente los metales pesados y los parámetros físico-químicos. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 4.2.26.

*Fig. 4.2.26: Análisis cluster. Todas las variables.*



La introducción de todas las variables ha mantenido algunas correlaciones y ha desplazado otras. En este caso también se observan dos grandes grupos de variables.

En el primer grupo, señalado en rojo, aparece hacia la izquierda el agrupamiento del pH, conductividad y sodio como en caso anterior a los que se une ahora el estaño y a la derecha un segundo subgrupo formado por plomo, cadmio y antimonio a los que se ha unido la materia orgánica, limo grueso y arena gruesa.

El segundo grupo, señalado en azul, mantiene el agrupamiento de los metales que aparecen en el primer componente del ACP, y en concreto están presente cobalto, cromo y níquel, muy próximos entre sí, únicos metales que

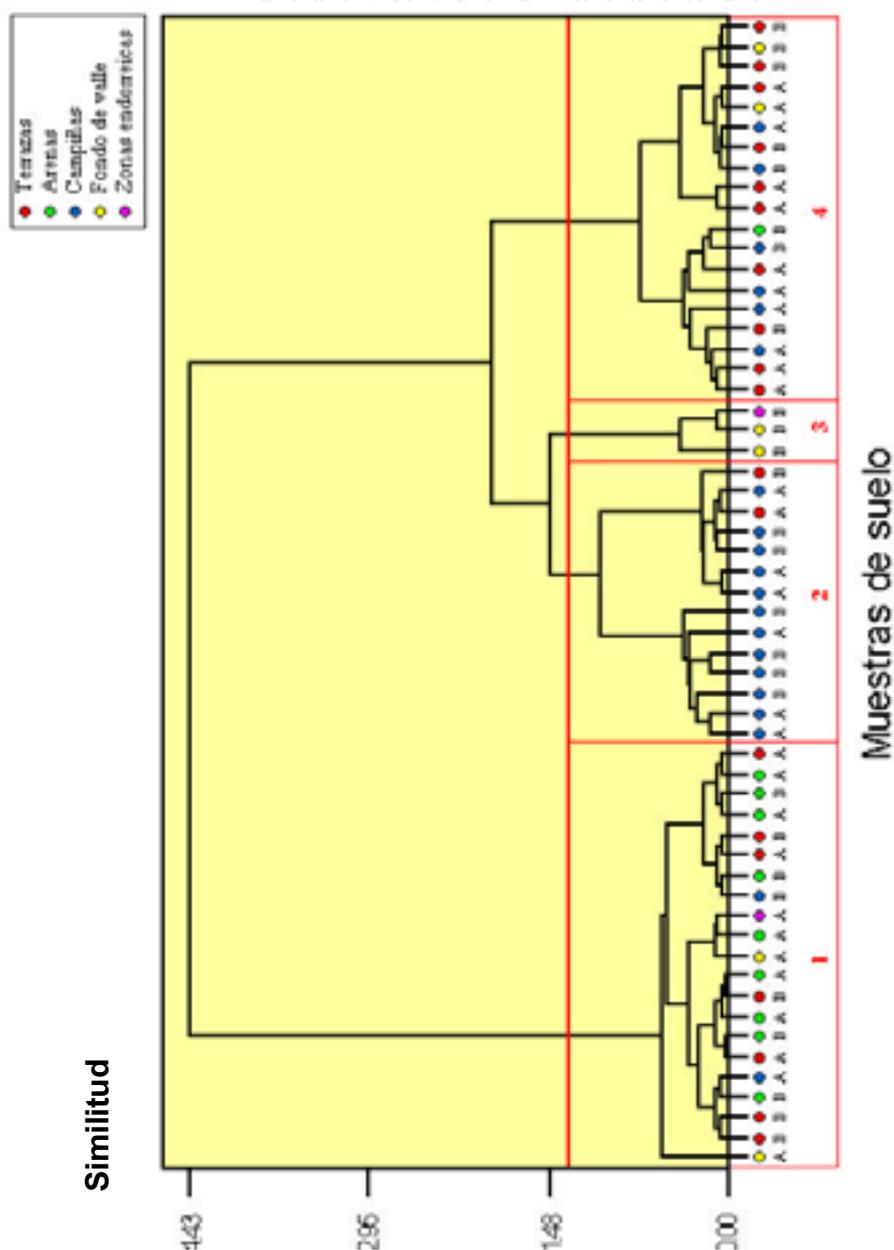
presentan diferencias entre los horizontes considerados. El contenido en arsénico se une al contenido en arcilla y el limo fin se une a carbonatos, calcio y potasio.

- **Agrupamiento de muestras:**

Además de analizar el agrupamiento de variables, resulta interesante estudiar si existe algún agrupamiento característico de las muestras de suelo y si éste sigue algún criterio específico.

Para ello se ha realizado un análisis cluster por objetos, obteniendo el dendrograma correspondiente a la figura 4.2.27. Se ha utilizado un código de colores para identificar la unidad edáfica de cada muestra y una letra (A y B) para el horizonte.

*Fig. 4.2.27: Análisis cluster. Agrupamiento por muestras.*



De todos los agrupamientos posibles, se ha seleccionado arbitrariamente el agrupamiento en cuatro clases diferentes. La selección se ha realizado de forma que el número de clases no resultara ni demasiado bajo, ni demasiado alto, lo que impediría detectar pautas de comportamiento similar. Los valores medios correspondientes a cada variable en cada clase están recogidos en la tabla 4.2.19.

*Tabla 4.2.19: Valores medios por clase*

Variable	Clase				Variable	Clase			
	1	2	3	4		1	2	3	4
PH	7.14	8.32	10.11	7.33	As (mg/Kg)	1.913	5.499	3.223	6.133
Cond $\mu$ S/cm	134.1	22.9	984.3	152.9	Cd (mg/Kg)	0.130	0.179	0.163	0.204
%M.O	0.726	0.793	0.213	0.804	Co (mg/Kg)	1.541	4.299	3.943	3.120
% CO <sub>3</sub>	0.30	7.91	2.71	1.16	Cr (mg/Kg)	4.147	12.820	9.130	9.004
Ca (mg/g)	1.030	6.784	3.640	2.354	Cu (mg/Kg)	2.511	6.316	4.163	5.409
Mg (mg/g)	0.140	0.751	0.620	0.353	Ni (mg/Kg)	2.723	8.062	6.560	6.024
Na (mg/g)	0.192	0.102	1.370	0.075	Pb (mg/Kg)	4.379	4.733	3.40	8.99
K (mg/g)	0.125	0.283	0.123	0.159	Sb (mg/Kg)	2.333	0.443	2.690	2.289
AG	65.06	34.83	44.57	49.16	Sn (mg/Kg)	0.877	0.923	2.493	0.506
LG	3.642	5.920	5.392	5.557	Zn (mg/Kg)	9.747	23.27	20.01	19.97
LF	5.331	15.00	7.370	7.282					
Arcilla	12.38	20.73	24.20	23.73					

Las principales conclusiones extraídas del estudio de los valores medios por clase son las siguientes:

**CLASE 1:** Es la más numerosa, contiene 21 muestras de las 57 totales, que pertenecen a las cinco unidades edáficas sin que se aprecie ningún tipo de distribución especial, exceptuando el hecho de que contiene prácticamente todas las muestras de Arenas. Tampoco se aprecia ningún tipo de agrupamiento determinado por el horizonte.

En cuanto a los parámetros químicos se caracteriza por tener los valores medios más bajos de pH, conductividad, contenido en materia orgánica, carbonatos, calcio y magnesio, 7.14, 134,1  $\mu$ S/cm, 0.726%, 0.304%, 1.030 mg/g y 0.14mg/g respectivamente. El contenido en arena gruesa es mas elevado que para el resto de las clases lo que es lógico si tenemos en cuenta el número de unidades de arenas presentes y los contenidos en limo grueso, limo fino y arcilla son bajos.

Uno de los aspectos de este agrupamiento más interesante es el hecho de ser la clase con más bajos contenidos en arsénico, cadmio, cobalto cromo, cobre, níquel y cinc que son los metales representados en el primer componente principal del ACP realizado.

**CLASE 2:** Formada por 14 muestras, mayoritariamente "Campañas", un total de 12. Sus características más importantes son los altos contenidos que presenta respecto a carbonatos, calcio potasio, limo grueso y limo fino en lo que respecta a los parámetros físico-químicos y también los mas altos en cobalto, cromo cobre níquel y cinc respecto a los metales.

A pesar de que cobalto y níquel presentan diferencias significativas entre horizontes de la forma B >A no se aprecian diferencias en ese sentido dentro de esta clase.

**CLASE 3:** formada únicamente por tres muestras del horizonte B, dos correspondientes a Fondo de valle y una a zona endorreica. Se caracterizan por ser muestras extremadamente básicas,  $pH_{medio} = 10,11$ , alta conductividad y bajo contenido en materia orgánica. Son muestras con bajo o medio contenido en metales pesados excepto en estaño y antimonio donde presenta los valores más altos de las 4 clases.

**CLASE 4:** Es una clase numerosa, 19 muestras de las cuales 10 son "Terrazas", con alto contenido en materia orgánica y muy bajo en sodio (0.074 mg/g). Los parámetros edáficos se sitúan en valores intermedios y en cuanto a los metales pesados es una clase marcada por el alto contenido en plomo (8.99 mg/Kg), arsénico (6.133 mg/Kg) y cadmio (0.204)

#### 4.2.5.3 Análisis Discriminante

El análisis discriminante es una herramienta estadística que nos va a permitir determinar si el agrupamiento de las muestras de suelos, en las cuatro clases establecidas en el análisis cluster, es correcto independientemente del procedimiento estadístico empleado en nuestro caso.

Esta técnica permite asignar o clasificar nuevos individuos dentro de grupos previamente reconocidos. Se trata de un método de reconocimiento de pautas supervisado.

En nuestro caso partimos del agrupamiento obtenido al aplicar el análisis cluster, aplicamos un análisis discriminante lineal, de forma que a través de una función discriminante lineal, que sea combinación lineal de las variables originales asignamos cada objeto a un grupo, de forma que todos los objetos de un mismo grupo tengan valores similares de la función. Hemos utilizado la opción de validación cruzada de forma que podamos comprobar la clasificación inicial realizada.

Los resultados obtenidos se encuentran en la tabla 4.2.20

*Tabla 4.2.20: Análisis discriminante: Resumen de la clasificación*

Grupo de origen	Grupo real			
	1	2	3	4
1	17	1	2	0
2	1	20	0	0
3	1	0	12	0
4	0	0	0	3
<b>Total N</b>	19	21	14	3
<b>N correctos</b>	17	20	12	3
<b>% N correctos</b>	89	95	86	100

Se observa que la tasa de acierto no es exactamente del 100% aunque es bastante elevada, ya que hay cinco muestras colocadas mediante el análisis cluster en grupos distintos a donde se sitúan mediante el análisis discriminante mientras que para el resto de las muestras el agrupamiento resulta correcto. En total se obtiene un número de aciertos de 52 de 57 lo que supone una tasa del 91,20%.

La función de cada grupo en cada una de las variables, está recogida en la tabla 4.2.21.

*Tabla 4.2.21: Análisis discriminante: Función para cada grupo*

	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4
<b>Constante</b>	- 468.51	- 520.59	-418.26	- 656.42
<b>pH<sub>1</sub></b>	75.21	82.02	65.26	28.51
<b>Conductividad</b>	-0.65	-0.71	-0.57	0.63
<b>%MO</b>	68.62	70.84	64.22	-3.97
<b>%CO<sub>3</sub></b>	-2.02	-2.41	-0.97	1.16
<b>Ca</b>	-6.21	-6.62	-2.79	-17.27
<b>Mg</b>	40.8	33.81	51.38	1.84
<b>Na</b>	16.49	19.77	6.86	55.96
<b>K</b>	-87.84	-93.98	-81.19	-69.99
<b>AG</b>	6.03	6.48	5.63	4.23
<b>LG</b>	3.96	3.95	2.93	3.37
<b>LF</b>	-0.36	0.05	0.82	-0.67
<b>Arcilla</b>	4	3.92	3.6	5.49
<b>As</b>	-2.47	-2.45	-3	-5.25
<b>Cd</b>	-12.18	-20.43	-13.2	-87.98
<b>Co</b>	28.79	30.37	29.04	35.83
<b>Cr</b>	1.52	0.83	3.36	3.51
<b>Cu</b>	5.36	5.43	3.01	4.79
<b>Ni</b>	-10.4	-12.22	-9.49	-14.94
<b>Pb</b>	-1.87	-2.31	-2.64	-1.35
<b>Sb</b>	3.13	4.25	1.98	-4.36
<b>Sn</b>	13.96	14.34	12.52	3.48
<b>Zn</b>	-0.76	-0.96	-0.49	0.22

A partir de los coeficientes puede determinarse la función de distribución correspondiente a cada grupo y de este modo poder incluir nuevas muestras en uno u otro grupo.

#### 4.2.6 CARACTERIZACIÓN Y SEMICUANTIFICACIÓN DE ARCILLAS

Como se comprobó mediante el análisis Cluster, existe un agrupamiento entre el contenido en arcillas y los contenidos de arsénico, cobalto, níquel, cromo, cinc y cobre, indicativo de la correlación existente entre ambos tipos de variables.

En la variable denominada arcillas, están incluidos una serie de minerales arcillosos de características y comportamiento diferente, sobre todo, en cuanto a la capacidad de retención de los metales por lo que su conocimiento y determinación resulta de interés.

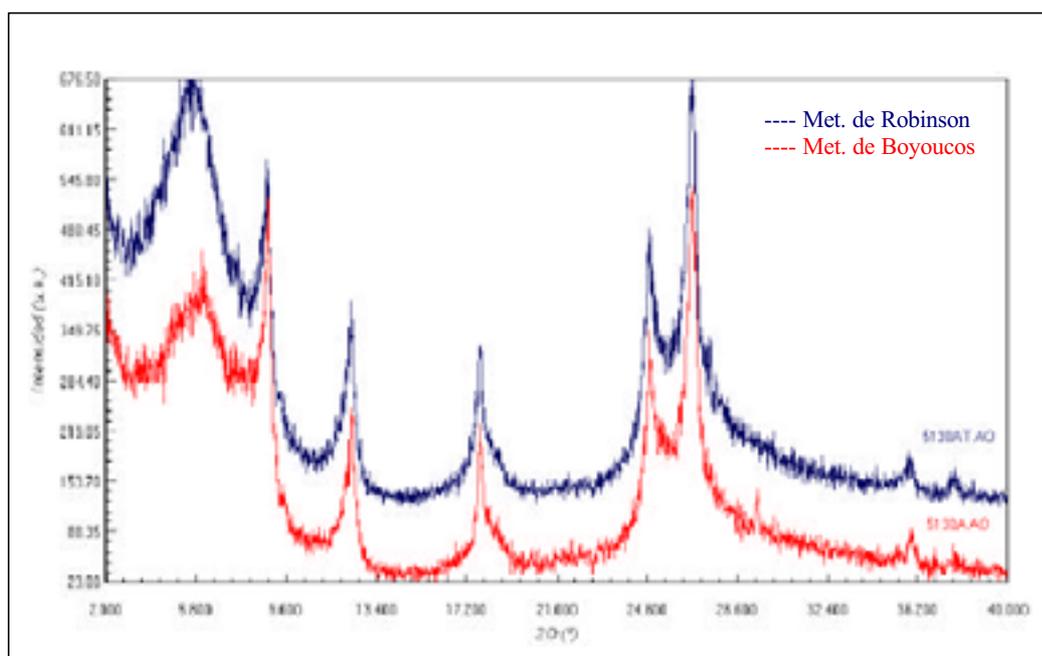
En este apartado se va a llevar a cabo un estudio comparativo de los métodos de extracción empleados para la determinación de las arcillas, la caracterización de los minerales arcillosos presentes en las muestras de suelo, su semi-cuantificación mediante difracción de rayos X, así como la relación de cada uno de estos tipos, con el contenido de los metales pesados en los suelos objeto de estudio.

##### 4.2.6.1 Comparación de métodos de extracción

Previo a la determinación, se ha llevado a cabo un estudio comparativo de los dos métodos de extracción utilizados para la determinación del contenido en arcillas, con el fin de determinar si los dos métodos proporcionan resultados comparables.

Para ello, se comparan los difractogramas de rayos x correspondientes a los dos extractos de una misma muestra, en nuestro caso la 5130 A, obtenidos según el método de la pipeta de Robinson y el obtenido mediante el método de Boyoucos. Los difractogramas obtenidos se presentan en la figura 4.2.28.

*Fig. 4.2.28: Comparación de métodos de extracción*



Se puede observar a través de los difractogramas que hay una total analogía entre la arcilla obtenida por los dos métodos ya que en ambas presentan los picos a las mismas distancias y con intensidades análogas.

#### 4.2.6.2 Niveles analíticos en arcillas

En la tabla 4.2.22 se recogen los valores, expresados en tanto por ciento, encontrados en la cuantificación de las arcillas por difracción de rayos X.

*Tabla 4.2.22: Cuantificación de arcillas*

Muestra	Illita (%)		Vermiculita(%)		Esmectita(%)		Caolinita(%)	
	A	B	A	B	A	B	A	B
5102	81	57	0	11	0	0	19	32
5104	26	45	0	0	58	36	15	19
5205	45	0	0	0	36	0	19	0
5306	0	71	0	0	0	19	0	10
5307	84	82	0	0	8	7	8	11
5308	0	39	0	0	0	48	0	13
5309	36	13	0	0	52	77	13	10
5410	90	63	0	0	0	30	10	7
5111	77	0	0	0	7	0	16	0
5412	89	43	0	0	0	53	11	5
5313	47	30	0	0	46	64	6	7
5314	24	81	0	0	65	12	12	7
5215	0	68	0	0	0	26	0	6
5516	92	42	0	0	2	52	7	6
5217	43	11	0	0	49	87	8	2
5218	-	31	-	0	-	63	-	7
5219	-	0	-	0	-	0	-	0
5220	42	51	43	36	0	0	16	14
5121	39	6	0	0	39	64	22	29
5122	21	32	0	0	57	49	21	20
5123	20	25	0	0	66	59	13	16
5424	25	14	0	0	54	58	21	28
5125	40	-	40	-	0	-	20	-
5126	66	54	0	0	20	20	14	25
5327	29	22	0	0	55	63	16	15
5328	36	23	0	0	54	62	11	15
5329	24	49	0	0	52	31	24	20
5130	49	52	0	0	31	31	20	17
5331	39	64	0	0	49	17	12	19

Con el fin de estudiar la variación en la composición de los distintos minerales arcillosos, se ha realizado la estimación de los parámetros característicos de la distribución y los resultados obtenidos se encuentran recogidos en la tabla 4.2.23.

*Tabla 4.2.23: Resumen estadístico. Contenido en arcillas*

Parámetro	Muestra	Illita	Vermiculita	Esmectita	Caolinita
<b>Mínimo</b>	Total	0	0	0	0
	Horiz. A	0	0	0	0
	Horiz. B	0	0	0	0
<b>Máximo</b>	Total	92	43	87	32
	Horiz. A	92	43	66	24
	Horiz. B	82	36	87	32
<b>Rango</b>	Total	92	43	87	32
	Horiz. A	92	43	66	24
	Horiz. B	82	36	87	32
<b>Mediana</b>	Total	39	0	36	13
	Horiz. A	39	0	36	13
	Horiz. B	40.5	0	42	12
<b>Media</b>	Total	41.19	2.36	33.91	13.09
	Horiz. A	43.11	2.86	29.63	13.11
	Horiz. B	39.19	1.81	38.35	13.08
<b>Error estándar</b>	Total	3.55	1.24	3.58	1.06
	Horiz. A	5.31	1.99	4.92	1.3
	Horiz. B	4.76	1.43	5.17	1.72
<b>Desv. estándar</b>	Total	25.86	9.19	26.07	7.75
	Horiz. A	27.61	10.71	25.55	6.77
	Horiz. B	24.29	7.3	26.37	8.78
<b>Varianza</b>	Total	649.504	127.510	653.275	72.931
	Horiz. A	721.266	107.559	622.365	53.677
	Horiz. B	590.547	152.190	694.838	94.033
<b>Coef. de Variación</b>	Total	0.643	3.664	0.774	0.610
	Horiz. A	0.637	3.874	0.813	0.525
	Horiz. B	0.652	3.525	0.747	0.691

De los valores obtenidos puede concluirse que los filosilicatos que se encuentran en mayor proporción corresponden a los tipificados como Illitas y Esmectitas con un valor medio de 39.661% y 33.034% respectivamente, el contenido medio en Vermiculitas y Caolinitas es considerablemente menor.

No existen grandes diferencias entre horizontes, aún así se aprecian valores ligeramente superiores para el horizonte B en los contenidos en Vermiculitas, Esmectitas y Caolinitas.

Los valores de la media aritmética y de la mediana son similares, lo que da idea de distribución bastante simétrica respecto al valor central.

#### 4.2.6.3 Relación entre metales pesados y minerales arcillosos

Para el establecimiento de las relaciones entre los metales pesados y los cuatro tipos de arcillas considerados se ha aplicado el Análisis por componentes principales y el Análisis Cluster a ese conjunto de variables únicamente.

##### 4.2.6.3.1 Análisis por Componentes Principales

- Matriz de Correlación

Como primer paso, antes de reducir la dimensionalidad de la matriz, establecemos los coeficientes de la matriz de correlación de Pearson (tabla 4.2.24). Como en apartados anteriores, no se han considerado los valores de las muestras 5101 y 5103.

Tabla 4.2.24: Matriz de correlación, metales pesados y arcillas

	As mg/Kg	Cd mg/Kg	Co mg/Kg	Cr mg/Kg	Cu mg/Kg	Ni mg/Kg	Pb mg/Kg	Sb mg/Kg	Sn mg/Kg	Zn mg/Kg	Illita (%)	Vermic (%)	Esmec. (%)
<b>Cd mg/Kg</b>	0.024 0.857												
<b>Co mg/Kg</b>	<b>0.547</b> <b>0.000</b>	0.143 0.289											
<b>Cr mg/Kg</b>	<b>0.609</b> <b>0.000</b>	0.125 0.355	<b>0.850</b> <b>0.000</b>										
<b>Cu mg/Kg</b>	<b>0.440</b> <b>0.001</b>	0.232 0.083	<b>0.651</b> <b>0.000</b>	<b>0.709</b> <b>0.000</b>									
<b>Ni mg/Kg</b>	<b>0.662</b> <b>0.000</b>	0.111 0.412	<b>0.956</b> <b>0.000</b>	<b>0.874</b> <b>0.000</b>	<b>0.697</b> <b>0.000</b>								
<b>Pb mg/Kg</b>	<b>0.390</b> <b>0.003</b>	0.011 0.938	0.203 0.131	0.237 0.076	<b>0.262</b> <b>0.049</b>	0.223 0.095							
<b>Sb mg/Kg</b>	-0.026 0.850	-0.196 0.144	-0.204 0.129	-0.146 0.279	-0.008 0.952	-0.125 0.353	0.014 0.915						
<b>Sn mg/Kg</b>	-0.122 0.366	0.026 0.850	0.055 0.683	-0.078 0.562	-0.160 0.234	0.019 0.888	-0.178 0.185	-0.198 0.140					
<b>Zn mg/Kg</b>	<b>0.558</b> <b>0.000</b>	0.018 0.892	<b>0.733</b> <b>0.000</b>	<b>0.692</b> <b>0.000</b>	<b>0.567</b> <b>0.000</b>	<b>0.753</b> <b>0.000</b>	<b>0.281</b> <b>0.034</b>	0.029 0.831	-0.204 0.127				
<b>Illita (%)</b>	<b>-0.278</b> <b>0.0441</b>	0.093 0.5077	<b>-0.284</b> <b>0.0390</b>	-0.153 0.2733	-0.198 0.1562	<b>-0.301</b> <b>0.0287</b>	<b>-0.399</b> <b>0.0031</b>	-0.055 0.6968	0.034 0.8109	<b>-0.373</b> <b>0.0060</b>			
<b>Vermic (%)</b>	-0.053 0.6525	-0.191 0.1685	-0.16 0.2202	-0.063 0.5959	-0.073 0.5603	-0.147 0.2611	0.095 0.4879	0.132 0.3517	-0.147 0.2688	-0.107 0.4444	0.041 0.7712		
<b>Esmecti(%)</b>	<b>0.293</b> <b>0.0335</b>	0.127 0.3640	<b>0.523</b> <b>0.0001</b>	<b>0.341</b> <b>0.0124</b>	<b>0.449</b> <b>0.0007</b>	<b>0.48</b> <b>0.0003</b>	0.056 0.6889	-0.041 0.7680	-0.194 0.1649	<b>0.546</b> <b>0.0000</b>	<b>-0.448</b> <b>0.0008</b>	<b>-0.348</b> <b>0.0108</b>	
<b>Caolin. (%)</b>	<b>0.376</b> <b>0.0056</b>	0.054 0.7028	0.007 0.9601	0.096 0.494	0.001 0.9925	0.048 0.7325	-0.007 0.9600	0.154 0.2721	<b>-0.398</b> <b>0.0031</b>	0.126 0.3689	0.103 0.4613	0.17 0.2226	0.158 0.2588

Los valores de probabilidad obtenidos indican que, además de las correlaciones estimadas entre los metales pesados, hay correlación significativa entre los grupos illita y esmectita con arsénico, cobalto, níquel y cinc. El plomo se correlaciona con illita y el cromo únicamente con esmectita. La correlación de, los metales con illitas es negativa, mientras que la de esmectitas es positiva. Arsénico y

estaño presentan correlación positiva y negativa respectivamente con el grupo de la caolinita.

En definitiva, se observa que las arcillas que se correlacionan con un mayor número de metales pesados son las del grupo de las Illitas y las del grupo de las Esmectitas. Las arcillas del tipo Vermiculitas no se correlacionan con ninguno de los metales determinados en este estudio.

• ACP: metales pesados y Arcillas

Una vez comprobada la existencia de correlaciones, llevamos a cabo el análisis por componentes principales determinando el número de componentes mínimo necesario para explicar la variabilidad de los datos. En primer lugar se han calculado los valores propios sin aplicar ningún tipo de rotación y posteriormente se ha realizado considerando una rotación de los ejes de tipo Varimax.

En la tabla 4.2.25 figuran los valores propios obtenidos por cada componente así con el % de varianza explicada por cada uno de ellos.

De los valores obtenidos antes de la rotación se desprende que sólo son necesarios cinco componentes para explicar el 75.5% de la varianza ya que tienen valores propios superiores a la unidad.

*Tabla 4.2.25: Valores propios de los componentes principales. Metales pesados y arcillas.*

CP	Valor Propio		%Varianza explicada		%Varianza acumulada	
	A	B	A	B	A	B
1	5,1012	3.7991	36,4	27.1	36,4	27.1
2	1,8060	1.0587	12,9	7.6	49,3	34.7
3	1,3570	1.0556	9,7	7.5	59,0	42.2
4	1,2187	1.0556	8,7	7.5	67,7	49.7
5	1,0054	1.0451	7,2	7.5	74,9	57.2
6	0,86352	1.0304	6,2	7.4	81,1	64.6
7	0,72561	1.0215	5,2	7.3	86,3	71.9
8	0,64453	1.0161	4,5	7.3	90,8	79.2
9	0,37272	0.9333	2,7	6.7	93,5	85.9
10	0,31791	0.7409	2,2	5.3	95,7	91.2
11	0,25307	0.6443	1,7	4.6	97,4	95.8
12	0,20521	0.4520	1,6	3.2	99,0	99.0
13	0,10685	0.1239	0,8	0.8	99,8	99.8
14	0,02224	0.0233	0,2	0.2	100,0	100.0

A.- Valores propios antes de la rotación de ejes

B.- Valores propios después de la rotación de los ejes

Cuando consideramos los valores propios obtenidos después de realizada la rotación se observa que el número de componentes con valor propio superior a la unidad es de ocho, y además solo el primero tiene un valor propio elevado, los

demás están muy próximos a uno lo que indicaría que no contienen mas información que una sola de las variables originales, por lo que no resultan muy útiles para estudiar los datos.

Podemos relacionar cada componente o factor con las variables originales a través de unos coeficientes, cargas, de forma que los componentes con mayores coeficientes para una o más variables se asociaran a esas variables. En muchos casos la asociación resulta más acusada cuando se aplica la rotación de ejes.

Los valores obtenidos para estos coeficientes de relación se presentan en la tabla 4.2.26. Como en anteriores apartados, en negrita se señalan los valores mas altos para cada variable, lo que permite relacionarla con un componente determinado.

*Tabla 4.2.26: Coeficientes de relación entre variables y componentes principales*

Variable	Componente Principal									
	1		2		3		4		5	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
As (mg/Kg)	<b>0.715</b>	<b>0.477</b>	<b>-0.254</b>	<b>-0.269</b>	<b>-0.059</b>	<b>-0.225</b>	<b>0.183</b>	<b>0.116</b>	<b>-0.127</b>	<b>0.040</b>
Cd (mg/Kg)	0.163	<b>0.071</b>	0.304	-0.032	-0.478	-0.003	-0.189	-0.051	<b>-0.613</b>	-0.009
Co (mg/Kg)	<b>0.911</b>	<b>0.947</b>	0.219	0.013	-0.029	-0.061	0.114	0.096	0.157	-0.056
Cr (mg/Kg)	<b>0.872</b>	<b>0.910</b>	0.096	-0.056	-0.169	-0.078	0.277	-0.002	0.113	0.062
Cu (mg/Kg)	<b>0.768</b>	<b>0.593</b>	0.020	0.050	-0.097	-0.115	0.026	0.036	-0.018	0.117
Ni (mg/Kg)	<b>0.934</b>	<b>0.937</b>	0.147	-0.011	-0.032	-0.046	0.146	0.118	0.167	-0.039
Pb (mg/Kg)	0.360	0.126	-0.322	0.018	<b>0.457</b>	<b>-0.958</b>	0.242	0.188	-0.586	0.085
Sb (mg/Kg)	-0.157	-0.129	<b>-0.542</b>	-0.072	0.157	-0.003	-0.275	0.036	0.343	0.086
Sn (mg/Kg)	-0.152	-0.001	<b>0.694</b>	0.194	0.248	0.084	0.231	-0.004	0.135	<b>-0.964</b>
Zn (mg/Kg)	<b>0.838</b>	<b>0.668</b>	-0.132	-0.050	0.070	-0.102	-0.071	0.169	0.178	0.140
%Illita	<b>-0.423</b>	-0.150	0.148	-0.070	-0.694	0.203	0.264	<b>-0.938</b>	0.174	-0.001
%Vermic.	-0.188	-0.073	-0.506	<b>-0.087</b>	0.026	-0.052	<b>0.609</b>	-0.007	0.056	0.072
%Esmect.	<b>0.631</b>	<b>0.326</b>	-0.001	-0.100	0.041	0.028	-0.630	0.255	0.049	0.115
%Caolin.	0.141	0.029	<b>-0.628</b>	<b>-0.955</b>	-0.549	0.021	-0.093	-0.066	-0.022	0.200

A.- Valores de los coeficientes antes de la rotación de ejes

B.- Valores de los coeficientes después de la rotación de los ejes

Cuando se aplica el ACP si rotación de ningún tipo, se observa claramente que en el CP1 se agrupan la mayor parte de los metales pesados y en concreto arsénico, cobalto, cromo, cobre, níquel y cinc. Además este componente también explica gran parte de la variabilidad debido a esmectitas e illitas, aunque para las

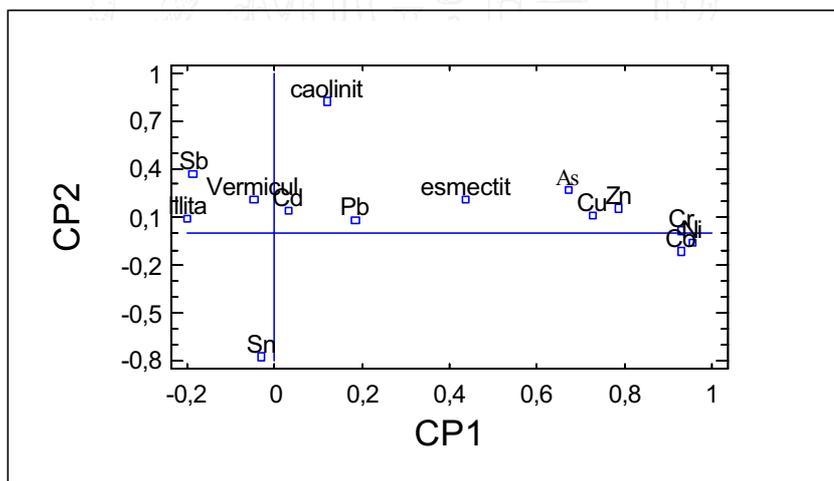
illitas la correlación es negativa. Este agrupamiento parece indicar la existencia de algún tipo de correlación entre esas variables.

El CP2 se explica la variación del contenido en caolinitas, estaño y antimonio, el CP3 el del contenido en plomo fundamentalmente, el CP4 el contenido en vermiculitas y por último el CP5 explicaría la variabilidad correspondiente al cadmio.

La rotación Varimax realizada solo mantiene el agrupamiento de los metales pesados en el primer componente mientras que separa todos los tipos de arcillas en componentes por separado, lo que no proporciona información adicional sobre las variables originales, por lo que únicamente interpretaremos los resultados obtenidos previos a la rotación de ejes.

El agrupamiento de variables en cada componente se aprecia en la figura 4.2.29, donde se representan las variables asociadas a los dos primeros componentes.

*Fig. 4.2.29: ACP metales pesados y arcillas*



Se comprueba que estaño, cadmio, vermiculitas y caolinitas se sitúan en la línea correspondiente a valor 0 del CP1 mientras que adoptan valores diferentes para el CP2

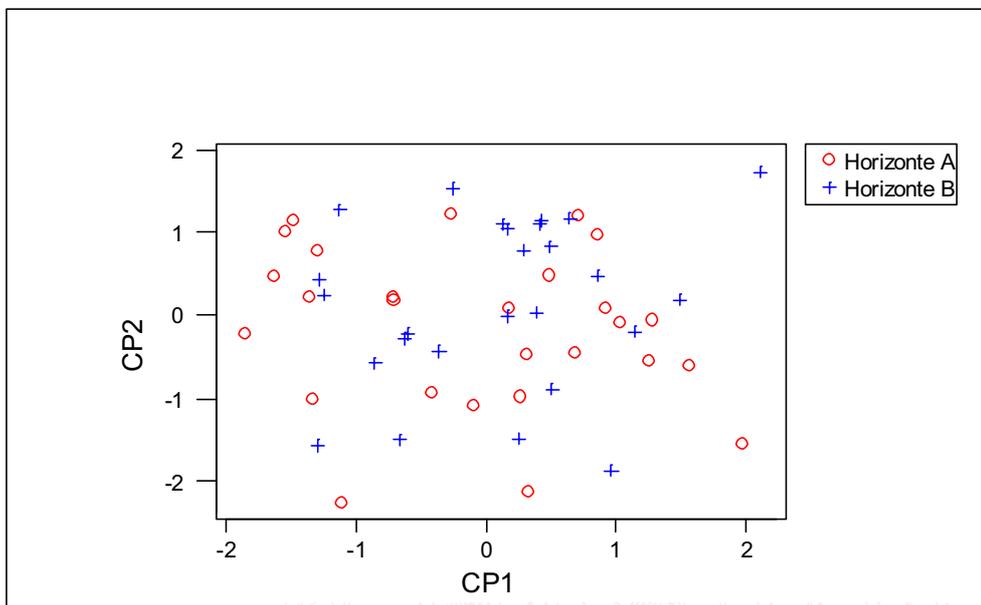
Níquel, cobalto, cromo, arsénico, cadmio y cinc se sitúan en valores positivos de CP1. Plomo y vermiculitas están en valores positivos pero menos elevados y Illitas están en la zona que corresponden a valores más negativos del componente.

Se han obtenido también los valores de los nuevos componentes que corresponden a cada muestra de suelo. Estos valores se encuentran en la tabla A.1.11, en Anexo. No se han considerado los valores obtenidos después de la rotación de los ejes.

La representación gráfica de estos valores permite determinar si existe algún tipo de distribución características de las muestras. Se ha realizado teniendo en cuenta el horizonte de pertenencia y la unidad edáfica de origen.

- En función del horizonte

Fig. 4.2.30: ACP metales pesados y arcillas. CP2 frente a CP1 según horizonte

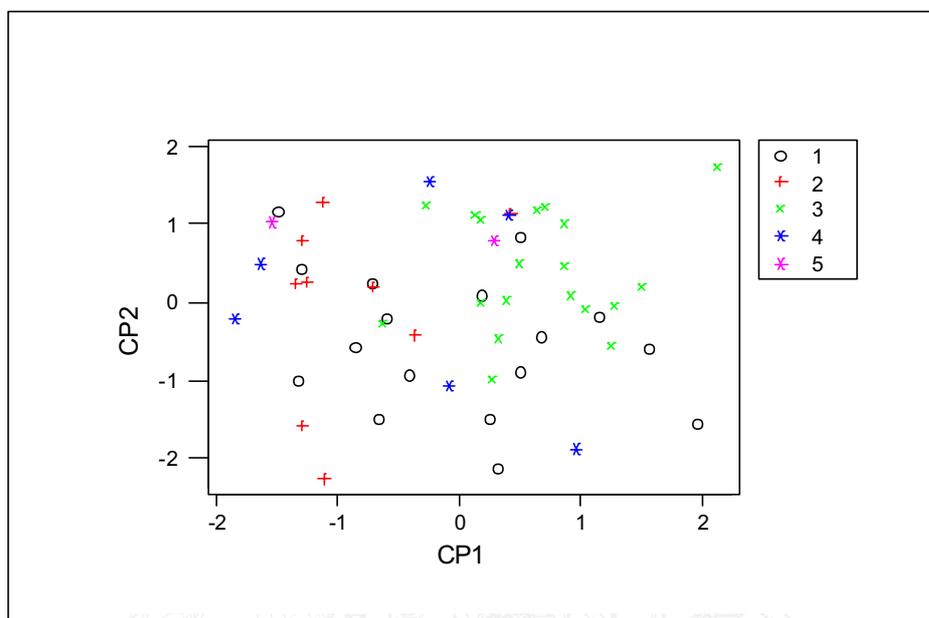


En la figura 4.2.30 no se observan diferencias entre las muestras correspondientes a cada uno de los horizontes con respecto a los dos componentes representados. Exactamente la misma situación se repite para el resto de los componentes significativos por lo que no se incluyen las gráficas correspondientes.

- En función de la unidad edáfica

La representación de los valores de los componentes 1 y 2 clasificando las muestras en función de la unidad edáfica, figura 4.2.31, nos permite observar una distribución no aleatoria de las muestras ya que las campiñas se sitúan en la zona de valores más positivos de ambos componentes, mientras que las arenas (marcadas en rojo) están situadas en el eje de CP1 igual a -1. Al grupo de las terrazas le corresponden valores del CP2 negativos.

*Fig. 4.2.31: ACP metales pesados ya arcillas. CP2 frente a CP1.  
Muestras clasificadas por unidad edáfica*



#### 4.2.6.3.2 Análisis Cluster

El ACP realizado a los metales pesados y a los distintos tipos de arcillas determinadas ha permitido observar el agrupamiento que se produce entre gran parte de estos metales y en concreto arsénico, níquel, cobalto, cromo, cadmio y cinc con las arcillas del tipo esmectitas.

El análisis cluster nos permitirá comprobar si efectivamente este agrupamiento se produce.

La figura 4.2.32 muestra el dendrograma obtenido cuando se aplica el análisis cluster por variables, considerando como tales todos los metales pesados y los cuatro tipos de arcillas, en total 14 variables. Como en apartados anteriores el método de agrupamiento utilizado ha sido el de Ward, la correlación como medida de similitud entre variables y la distancia euclídea como medida de similitud entre muestras.

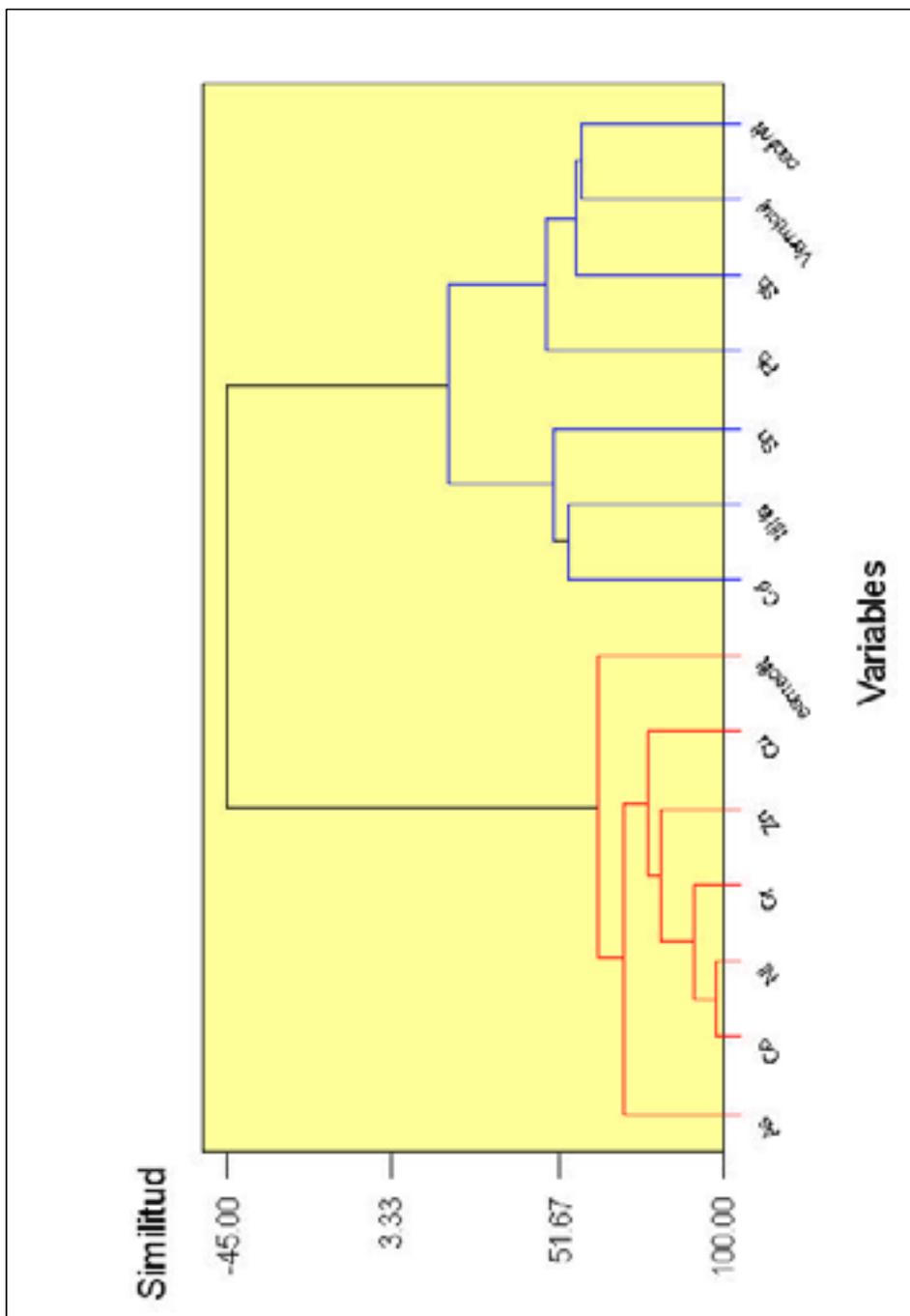
El dendrograma muestra dos agrupamientos de variables, señalados en rojo y azul.

El señalado en rojo muestra el agrupamiento ya detectado entre arsénico, níquel, cobalto, cromo, cadmio, cinc y el grupo de las esmectitas.

En azul se agrupan cadmio con illitas y antimonio. Vermiculitas y caolinitas con plomo y antimonio.

El plomo que en el ACP aparecía en el primer componente se desplaza hacia el segundo agrupamiento junto con el antimonio y el estaño.

Fig. 4.2.32: Análisis cluster. Metales pesados y arcillas



#### **4.2.7 PROPUESTA DE NIVELES FONDO Y DE REFERENCIA**

En el capítulo Introducción, se ha analizado exhaustivamente la importancia del establecimiento de estándares de calidad de un suelo y que estos estándares sean reconocidos y aceptados oficialmente, de forma que sirvan como referencia a la hora de establecer cual es el nivel de contaminación actual de un suelo y que actuaciones son necesarias llevar a cabo para minimizar los efectos de dicha contaminación.

##### **4.2.7.1 Niveles fondo**

La determinación de los niveles fondo es el primer paso para el establecimiento de los estándares de calidad, que en muchos casos coinciden con los niveles de referencia establecidos. Esta determinación suele tener en cuenta las características generales de los suelos debido a lo cual, se acepta de forma generalizada que esta determinación debe realizarse en cada suelo de forma particular aunque diversos estudios han desarrollado ecuaciones que permiten establecer las concentraciones fondo de distintos metales, en función de parámetros característicos del suelo como son la materia orgánica y el contenido en arcillas.

El establecimiento de los valores fondo no suele plantear muchas divergencias. En general pueden distinguirse dos criterios para su determinación:

1. Asignar como valor fondo el valor medio de los niveles de las muestras utilizadas en su determinación y que estén exentas de contaminación externa cuando la distribución sea normal, o bien la mediana cuando la distribución resulte no normal.
2. Aplicar ecuaciones de correlación entre el contenido del metal y parámetros físico- químico como el contenido en arcilla y en materia orgánica de cada suelo. En este criterio encontramos dos grupos de ecuaciones establecidas:
  - Las establecidas por VROM holandés. Tabla 1.7 del capítulo Introducción (De Bruijn y Denneman, 1992; Van den Hoop, 1995).
  - Las ecuaciones establecidas por el IHOBE. Tabla 1.9 del capítulo Introducción (IHOBE, 1994)

En nuestro caso hemos optado por aplicar ambos criterios de forma que se puedan comparar los resultados y establecer si resultaría factible utilizar las ecuaciones establecidas bien por los holandeses o por el IHOBE a los suelos de la región considerada.

Todos los cálculos se han realizado considerando la totalidad de las muestras excepto la 5101 y 5103, dado que presentaban anomalías. Además para níquel y cobalto, con diferencias significativas entre horizontes, solo se han utilizado las muestras del horizonte A. Los resultados obtenidos se recogen en la tabla 4.2.27.

Tabla 4.2.27: Resultados niveles fondo metales pesados.

Criterio utilizado	Metal									
	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Sb	Sn	Zn
Media(mg/Kg)	4.269	0.168	2.612	8.158	4.499	4.485	5.952	1.873	0.85	17.02
Mediana(mg/Kg)	4.160	0.15	2.397	7.390	4.610	4.86	5.330	1.160	0.29	17.56
C.Holandés(mg/Kg)	22.830	0.547	6.694	87.670	26.746	26.76	69.58	3.0	15.301	107.62
IHOBE (mg/Kg)	23	0.8	6.4860	----	10.371	12.972	56.07	-----	-----	51.483

La variación en los resultados obtenidos se aprecia mejor cuando se representan los valores en un diagrama de barras (figuras 4.2.33 y 4.2.34).

Fig. 4.2.33: Comparación niveles fondo As, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn (media, mediana, criterio holandés e IHOBE)

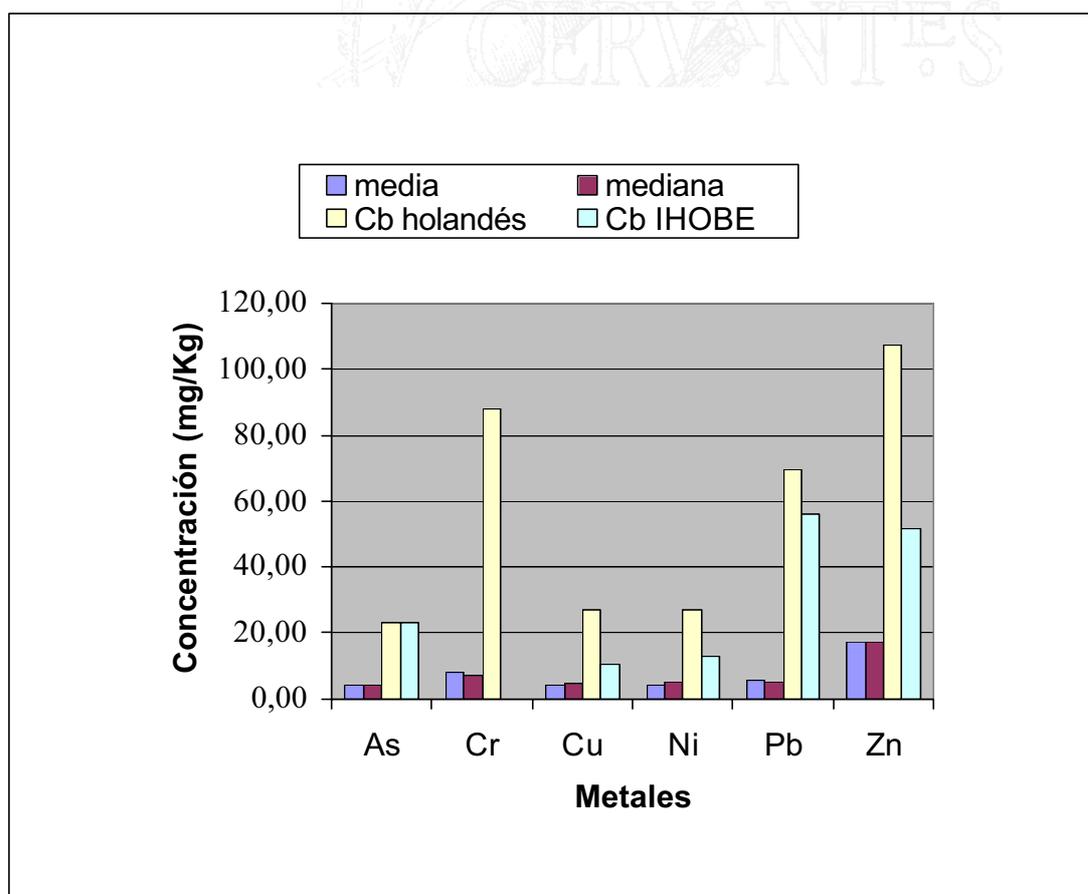
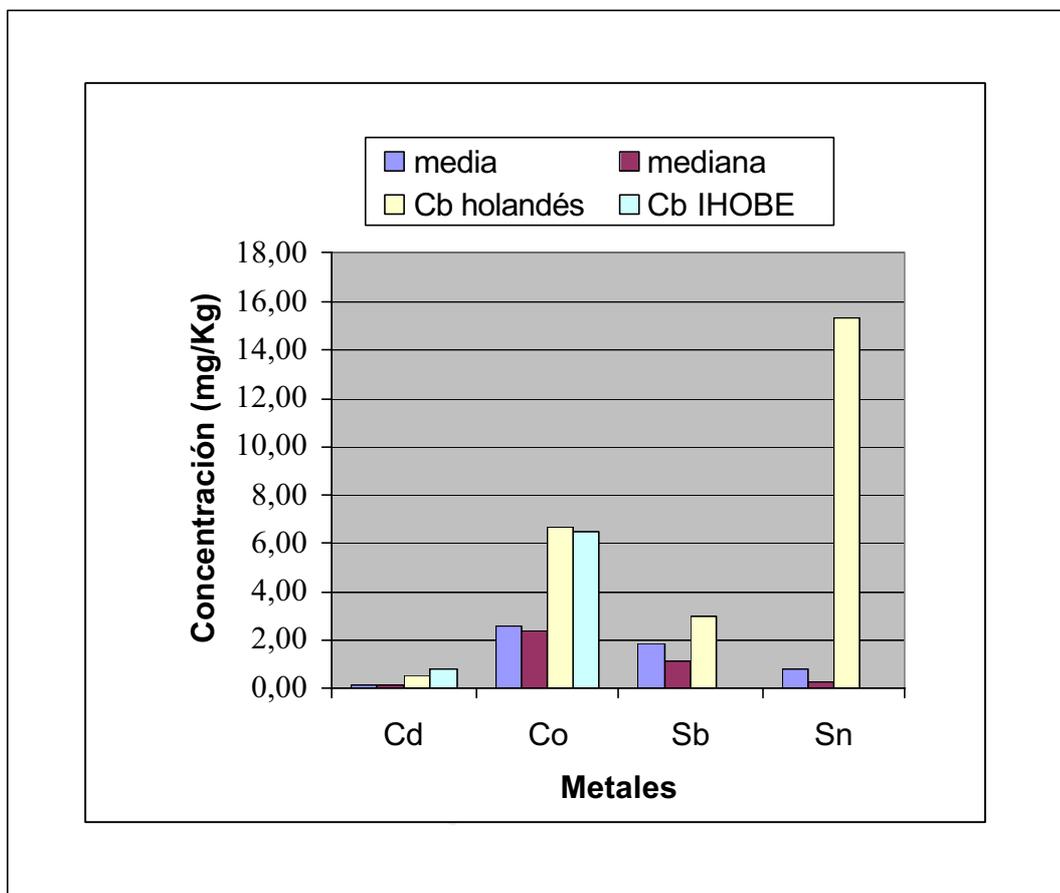


Fig. 4.2.34: Comparación niveles fondo Cd, Co, Sb, Sn (media, mediana, Cb holandés y Cb IHOBE)



Se observa que los niveles fondo determinados a través de las ecuaciones de correlación con materia orgánica y arcilla establecidas por los holandeses son muy superiores a los obtenidos mediante el valor medio o la mediana y también son superiores aunque en menor medida a las concentraciones fondo obtenidas al aplicar las propuestas por el IHOBE, para cobre, níquel, plomo y cinc siendo prácticamente del mismo orden para arsénico y cobalto.

Perez y col. (2000), en el estudio llevado a cabo sobre niveles fondo y de referencia en suelos agrícolas de la zona sur y suroeste de la Comunidad de Madrid, obtienen los niveles fondo para Pb, Zn, Cu y Cd aplicando el criterio del valor medio. Los valores propuestos por estos investigadores son, Pb: 30,7 mg/Kg, Zn: 33,8 mg/Kg, Cu: 11,8 mg/Kg y Cd: 0,09 mg/Kg, valores que resultan inferiores a los propuestos para un suelo estándar por los holandeses y también resultan claramente superiores a los obtenidos por nosotros, salvo para el cadmio para el que obtenemos un valor mayor. La principal diferencia entre nuestros suelos y los correspondientes a la comunidad de Madrid es que estos últimos a pesar de tratarse de suelos agrícolas se localizan en una zona industrializada, lo que no sucede con suelos de los alrededores de Medina del Campo.

Martin (2000), establece correlaciones entre el contenido en metal y los contenidos en arcilla y materia orgánica en sedimentos de río, no coincidentes con los dos tipos de correlaciones considerados hasta este momento.

Las consideraciones anteriormente expuestas nos llevan a pensar que no es posible extrapolar ecuaciones ya establecidas a suelos de origen y características diferentes y que si se quiere utilizar la correlación con parámetros físico-químicos de los suelos es necesario establecer las correlaciones para la zona y los suelos considerados. En este sentido hemos estudiado las ecuaciones de correlación que se pueden establecer entre los contenidos totales de los metales pesados, la materia orgánica y la arcilla y de esta forma comparar con las ecuaciones propuestas por el VROM y por el IHOBE. Las ecuaciones se obtienen aplicando regresión múltiple del tipo  $z = a + b L + c H$ , siendo **L** el porcentaje en materia orgánica, **H** el porcentaje en arcilla y **z** la concentración de metal expresada en mg/Kg de muestra seca. En ellas, analizaremos si los coeficientes a, b y c son significativamente diferentes de cero y cual es el valor del coeficiente de regresión  $R^2$ , que representan el porcentaje de información explicada por el modelo lineal.

Arsénico

$$C_{As} = -0,509 - 0,501 L + 0,260 H \quad R^2 = 41,5\% \\ p(a) = 0,603 ; p(b) = 0,824 ; p(c) = 0.000$$

Cadmio

$$CCd = 0,125 - 0,06 L + 0,0023 H \quad R^2 = 0\% \\ p(a) = 0,037 ; p(b) = 0,968 ; p(c) = 0.336$$

Cobalto

$$C_{Co} = 1,37 - 0,071 L + 0,0825 H \quad R^2 = 23,0\% \\ p(a) = 0,005 ; p(b) = 0,826 ; p(c) = 0.000$$

Cromo

$$C_{Cr} = 2,82 + 0,766 L + 0,245 H \quad R^2 = 24,6\% \\ p(a) = 0,046 ; p(b) = 0,425 ; p(c) = 0.000$$

Cobre

$$C_{Cu} = 2,15 + 0,038 L + 0,123 H \quad R^2 = 13,5\% \\ p(a) = 0,021 ; p(b) = 0,952 ; p(c) = 0.002$$

Níquel

$$C_{Ni} = 1,76 - 0,048 L + 0,192 H \quad R^2 = 34,2\% \\ p(a) = 0,039 ; p(b) = 0,934 ; p(c) = 0.000$$

Plomo

$$C_{Pb} = 1,12 + 2,85 L + 0,144 H \quad R^2 = 18,0\% \\ p(a) = 0,431 ; p(b) = 0,005 ; p(c) = 0.016$$

Antimonio

$$C_{Sb} = 1,19 - 0,168 L + 0,043 H \quad R^2 = 0,0\% \\ p(a) = 0,156 ; p(b) = 0,769 ; p(c) = 0.212$$

Estaño

$$C_{Sn} = 1,00 - 0,115 L - 0,0127 H \quad R^2 = 0,0\%$$

$$p(a) = 0,019 ; p(b) = 0,691 ; p(c) = 0,461$$

Cinc

$$C_{As} = 9,45 - 1,32 L + 0,454 H \quad R^2 = 18,1\%$$

$$p(a) = 0,002 ; p(b) = 0,520 ; p(c) = 0,000$$

De los valores obtenidos se deduce una total ausencia de correlación en el caso del estaño, antimonio y cadmio con valores de  $R^2$  de 0%. El resto de los metales a excepción del plomo, tienen correlación significativa con la arcilla, pero no con la materia orgánica ya que en todos los casos se obtienen valores de probabilidad superiores a 0,05. El plomo presenta correlación significativamente diferente de cero tanto para la arcilla como para la materia orgánica.

Por este motivo hemos establecido correlaciones únicamente entre el contenido en metal y la arcilla, obteniendo las siguientes ecuaciones:

- Arsénico:  $C_{As} = -0,626 + 0,260 H \quad R^2 = 42,5\%$
- Cobalto:  $C_{Co} = 1,32 + 0,0826 H \quad R^2 = 24,3\%$
- Cromo:  $C_{Cr} = 3,41 + 0,252 H \quad R^2 = 25,1\%$
- Cobre:  $C_{Cu} = 2,18 + 0,123 H \quad R^2 = 15,0\%$
- Níquel:  $C_{Ni} = 1,73 + 0,192 H \quad R^2 = 35,4\%$
- Cinc:  $C_{Zn} = 8,43 + 0,456 H \quad R^2 = 19,0\%$

Los coeficientes de correlación no resultan elevados, aunque son superiores a los obtenidos por Martin (2000).

La comparación de las ecuaciones de correlación propuestas por IHOBE, por VROM y por nosotros, tabla 4.2.28, pone de manifiesto, la disparidad de coeficientes obtenidos en cada caso, e incluso la no existencia de correlaciones con las mismas variables, por lo que deducimos que el empleo de correlaciones no resulta demasiado útil a la hora de determinar las concentraciones fondo de suelos con características diferentes y que dado que el establecimiento de estas ecuaciones requiere de la realización de muestreo y análisis físico-químico de las muestras, puede resultar más práctico la determinación de los niveles de los metales pesados en dichos suelos directamente.

*Tabla 4.2.28: Comparación de ecuaciones de correlación. IHOBE, Holandés, Nuestro*

Metal	Cb IHOBE	Cb Holandés	Cb Nuestro
As	23	$15 + 0.4 (L+H)$	$-0,626 + 0,260 H$
Co	$6+0,5L$	$2 + 0.28H$	$1,32 + 0,0826 H$
Cr	$2,5+L$	$50 + 2H$	$3,41 + 0,252 H$

Metal	Cb IHOBE	Cb Holandés	Cb Nuestro
Cu	10+0,5L	15 + 0.6 (L+H)	2,18 + 0,123 H
Pb	16+0,7L+2,1H	50 + L + H	1,12 + 2,85 L + 0,144 H
Ni	12+L	50 + L + H	1,73 + 0,192 H
Zn	50+2L	50+1.5 (2H+L)	8,43 + 0,456 H

#### 4.2.7.2 Niveles Fondo por unidad fisiográfica

Hasta el momento, la propuesta de niveles fondo se ha realizado considerando la totalidad de las muestras, exceptuando únicamente aquellas presumiblemente contaminadas,

Al aplicar el ACP a los metales pesados, se observó que las muestras manifestaban una leve tendencia a agruparse en función de la unidad fisiográfica, respecto a los valores del componente CP1 (figuras 4.2.22 y 4.2.23), componente al que se asocia cromo, cobalto, níquel y en menor medida cinc, lo que parece indicar que el contenido en estos metales varía según se trate de muestras pertenecientes a Terrazas, Campiñas, Arenas, Fondo de Valle y Zona Endorreica.

Por tanto, teniendo en cuenta estas consideraciones, y una vez confirmado que existen diferencias respecto a la concentración de metal entre muestras pertenecientes a diferentes unidades, estableceremos los contenidos fondo para cada metal en cada unidad fisiográfica considerada.

La determinación se llevará a cabo sobre las muestras de Terrazas, Campiñas y Arenas, debido a que el número de muestras de las que se dispone para las otras unidades no resulta representativo, 6 para Fondo de Valle y 2 para endorreica.

Aún así, los resultados obtenidos deberán tomarse con la debida cautela ya que el número de muestras de las tres unidades consideradas, tampoco resulta muy elevado (23, 20 y 12 respectivamente).

#### - **Diferencias significativas entre unidades fisiográficas**

Como punto de partida al establecimiento de los niveles fondo por unidad, se ha realizado un ANOVA de una vía con el fin de determinar si existen diferencias significativas para cada metal en las tres unidades fisiográficas más abundantes en la zona.

La tabla 4.2.29 recoge los resultados obtenidos al aplicar esta prueba estadística.

Del análisis de los resultados se desprende, que existen diferencias significativas entre unidades para arsénico, cromo, cobre, cinc, níquel y cobalto y no hay diferencias en el caso del cadmio, plomo, antimonio y estaño, por lo que solo tendría sentido el cálculo de niveles fondo por unidad para los metales mencionados en primer lugar.

*Tabla 4.2.29: Estudio de diferencias entre unidades fisiográficas. Resultados ANOVA de una vía*

Parámetro	Fuente de Variación	Suma de cuadrados	g.l.	Varianza	F-ratio	P
As	Entre unidades	148.13	2	74.06	9.94	0.000
	Residual	342.83	46	7.45		
Cd	Entre unidades	0.0767	2	0.0384	1.83	0.172
	Residual	0.9648	46	0.0210		
Cr	Entre unidades	307.5	2	153.8	15.10	0.000
	Residual	468.3	46	10.2		
Cu	Entre unidades	85.89	2	42.95	9.13	0.000
	Residual	216.40	46	4.70		
Pb	Entre unidades	9.9	2	5.0	0.29	0.748
	Residual	782.4	46	17.0		
Sb	Entre unidades	17.12	2	8.56	2.21	0.121
	Residual	178.25	46	3.87		
Sn	Entre unidades	0.75	2	0.37	0.37	0.696
	Residual	47.14	46	1.02		
Zn	Entre unidades	794.5	2	397.3	7.40	0.002
	Residual	2471.1	46	53.7		
Ni	Entre unidades	53.49	2	26.75	5.38	0.012
	Residual	114.30	23	4.97		
Co	Entre unidades	15.345	2	7.673	8.03	0.002
	Residual	21.965	23	0.955		

**Propuesta de niveles fondo para arsénico, cromo, cobre, cinc, níquel y cobalto por unidad fisiográfica**

En base a los resultados obtenidos en el ANOVA de una vía, la propuesta de niveles fondo por unidad se realizará únicamente para los metales arsénico, cromo, cobre, cinc, níquel y cobalto.

El criterio utilizado en el cálculo, es de nuevo el del valor medio y la mediana de los contenidos que para cada metal hemos obtenido en las muestras de las tres unidades: terrazas, campiñas y arenas.

Como en apartados anteriores no se han considerado las muestras codificadas como 5101 y 5103 y en el caso de níquel y cobalto solo se han utilizado los valores del horizonte A.

Los resultados obtenidos están recogidos en la tabla 4.2.30:

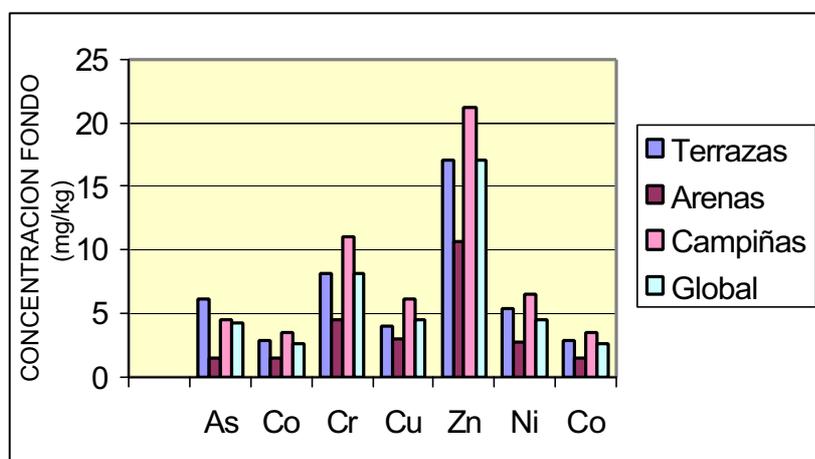
Tabla 4.2.30: Niveles fondo por unidad fisiográfica

Metal	Variable	Unidad Fisiográfica			N. Fondo Global
		Terrazas	Arenas	Campiñas	
As mg/Kg	Media	6.191	1.533	4.422	4.269
	Mediana	6.000	1.370	4.545	4.160
	s	4.067	0,679	1.733	3.202
Co mg/Kg	Media	2.843	1.503	3.490	2.612
	Mediana	2.930	1.385	3.950	2.397
	s	1.213	0,419	0,966	1.267
Cr mg/Kg	Media	8.138	4.475	11.020	8.158
	Mediana	8.140	4.200	11.212	7.390
	s	3.563	1.970	3.353	3.991
Cu mg/Kg	Media	3.992	3.004	6.204	4.499
	Mediana	4.170	2.630	5.954	4.610
	s	2.453	1.918	2.017	2.455
Ni mg/Kg	Media	5.396	2.742	6.440	4.485
	Mediana	5.630	2.545	6.420	4,86
	s	2.968	1.100	1.943	2.660
Zn mg/Kg	Media	17,01	10,59	21,16	17,02
	Mediana	16,72	9,51	20,89	17,56
	s	6,69	5,62	8,56	8,21

Puede apreciarse que no hay prácticamente diferencias apreciables entre los valores medios y el valor de la mediana.

La representación gráfica de los valores de la tabla 4.2.29, permite visualizar las diferencias entre los valores correspondientes a cada unidad (figura 4.2.35).

Fig. 4.2.35: Niveles fondo por unidad fisiográfica



Los valores obtenidos en la unidad denominada Arenas, son inferiores que los obtenidos en Terrazas y Campiñas, lo cual resulta lógico, puesto que se trata de suelos sometidos a intenso lavado. Este resultado concuerda con los obtenidos en un estudio piloto llevado a cabo por UTE SINAE-ITSEMAP AMBIENTAL.

Para el arsénico se observa disparidad de valores para las tres unidades mayoritarias: terrazas, campiñas y arenas. El valor fondo global en este caso, resulta similar al calculado para campiñas.

El valor global para el cobalto, se aproxima al obtenido para terrazas y lo mismo ocurre para el resto de los metales.

En general, aunque sí se observan diferencias entre las distintas unidades consideradas, lo cierto es que la utilización del valor global puede aceptarse como representativo, al menos respecto a Terrazas y Campiñas. Si tenemos en cuenta además que estas unidades resultan ser las más numerosas en la región, puede concluirse que los niveles fondo globales propuestos resultan indicativos de las concentraciones naturales en la zona estudiada.

#### 4.2.7.3 Niveles de referencia

Los valores o niveles de referencia, marcan el límite por debajo del cual no existe riesgo, de tal manera que su superación indica la existencia de algún tipo de afección en el suelo. Se establecen a partir de los niveles de fondo, incrementando dicho valor mediante un criterio estadístico (reflejo de la variabilidad de las concentraciones naturales), de tal manera que valores por debajo del nivel de referencia puedan entenderse como naturales, y por encima, resulten indicadores de un posible proceso contaminante. También se calculan atendiendo al riesgo que para la salud o los ecosistemas supone sobrepasar dicho valor.

El criterio más simple es determinar el valor de referencia como aquel que resulte de la *suma del valor medio de fondo más  $n$  veces la desviación típica*. Generalmente es el valor asignado en áreas cuyos suelos presenten contenidos en metales con desviaciones típicas muy grandes respecto de los valores medios y presupone distribución normal.

Otra posibilidad es no emplear criterios que no impliquen la necesidad de que la distribución de los valores sea normal. En este caso, se utiliza como nivel de referencia  $Q3+1,5(Q3-Q1)$ , donde  $Q3$  es el tercer cuartil y  $Q3-Q1$  el intervalo intercuartil. Este criterio es análogo al empleado para considerar como anómalo a un valor en un gráfico de caja y bigotes.

Los valores obtenidos empleando ambos criterios están recogidos en la tabla 4.2.31.

La utilización de la media o de la mediana no produce diferencias importantes en los valores de referencia obtenidos, excepto en el caso del cinc, donde se produce un incremento importante del valor al utilizar la mediana.

El criterio  $Q3+1,5(Q3-Q1)$  es el menos restrictivo ya que origina niveles más altos para prácticamente todos los metales a excepción del cinc.

Tabla 4.2.31: Valores de referencia propuestos.

	As mg/Kg	Cd mg/Kg	Co mg/Kg	Cr mg/Kg	Cu mg/Kg	Ni mg/Kg	Pb mg/Kg	Sb mg/Kg	Sn mg/Kg	Zn mg/Kg
<b>Nivel Fondo</b>										
media	4,269	0,168	2,612	8,158	4,499	4,485	5,952	1,873	0,85	17,02
mediana	4,160	0,15	2,397	7,390	4,610	4,86	5,330	1,160	0,29	17,56
s	3,202	0,14	1,267	3,991	2,455	2,660	3,915	2,068	1,032	8,21
<b>Nivel Referencia</b>										
media+2s	10,67	0,44	5,15	16,14	9,41	9,81	13,78	6,01	2,91	33,44
mediana+2s	10,56	0,43	4,93	15,37	9,52	10,18	13,16	5,30	2,35	49,86
Q3+1,5(Q3-Q1)	12,68	0,53	7,90	21,25	11,21	13,60	13,37	9,79	4,15	45,07

Si comparamos los valores de referencia obtenidos en nuestro estudio con los propuestos en el estudio piloto llevado a cabo en la Junta de Castilla y León (UTE SINAE-ITSEMAP AMBIENTAL), utilizando en ambos casos el criterio de media+2s, se observa que los valores son similares en el caso del As, Cd y Sn mientras que resultan inferiores para el resto de los metales, a excepción del Sb, para el que es mayor, tal y como se aprecia en la tabla 4.2.32. Esto puede justificarse en el hecho de que la zona muestreada en el estudio piloto, es mucho más amplia lo que puede suponer mayor variabilidad en los contenidos.

Tabla 4.2.32: Comparación de valores de referencia: JCyL y nuestro

	As mg/Kg	Cd mg/Kg	Co mg/Kg	Cr mg/Kg	Cu mg/Kg	Ni mg/Kg	Pb mg/Kg	Sb mg/Kg	Sn mg/Kg	Zn mg/Kg
<b>Valor referencia propuesto</b>	10,67	0,44	5,15	16,14	9,41	9,81	13,78	6,01	2,91	33,44
<b>Valor Genérico JCyL</b>	11	0,8	10	53	50	26	51	0,25	3	67

Hemos de indicar que no hemos realizado ninguna comparativa con valores de referencia obtenidos bajo criterios de aceptabilidad de riesgo promovidos desde Holanda dado que no disponíamos de datos de campo aplicables en nuestro caso concreto y además porque como se vio en el apartado anterior, ya los niveles de fondo son muy diferentes en cada caso por lo que ya de partida han de obtenerse niveles de referencia diferentes también.

BIBLIOTECA VIRTUAL



**CONCLUSIONES**



## 5. CONCLUSIONES

### 5.1 EN RELACIÓN CON LA DETERMINACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE METALES PESADOS BIODISPONIBLES

La zona estudiada se sitúa en Medina del Campo y alrededores, dentro de la provincia de Valladolid, en las proximidades de la empresa Ferroaleaciones S.A. dedicada a la transformación de plomo secundario. Se han tomado un total de 134 muestras y se ha determinado el contenido de plomo extraíble en HAcO 0,5M.

Del análisis de los resultados obtenidos se extraen las siguientes conclusiones:

- ✓ En la determinación de los contenidos biodisponibles de Pb, Cd, Cu, Cr, Zn, Ni y Co, en las muestras de suelos, no se ha detectado cromo hexavalente extraíble a niveles significativos en ninguna de las muestras y los niveles de cadmio y cobalto obtenidos también son muy bajos. La comparación de las concentraciones encontradas para los metales pesados con las obtenidas en otros estudios, indica que los niveles presentes en los suelos estudiados son inferiores a los determinados por esos autores.
- ✓ El estudio de la homogeneidad (ANOVA), llevado a cabo mediante el análisis por quintuplicado de ocho muestras compuestas preparadas aleatoriamente a partir de las originales, pone de manifiesto que la distribución del contenido en cinc, plomo, cobre y níquel en las muestras no es homogénea. Por el contrario, para cadmio y cobalto no se observa que haya diferencias y se puede pensar en una contribución fondo para estos metales. En ningún caso se observan diferencias significativas entre las extracciones realizadas.
- ✓ Se ha estudiado la normalidad de las distribuciones de las variables analizadas. Los resultados muestran que las únicas variables que presentan distribución normal son el porcentaje en materia orgánica y el contenido en níquel. El resto de las variables sigue una distribución no normal, incluso después de la transformación logarítmica de la variable.
- ✓ La aplicación de las técnicas quimiométricas y en concreto el empleo del análisis multivariante, nos ha permitido extraer información relevante de los datos iniciales. Así, mediante el Análisis por Componentes Principales (ACP) hemos reducido el número de variables iniciales a cuatro de forma que estos cuatro componentes principales (CP) explican por sí solos el 57,6% de la varianza. Se observa la asociación de los metales pesados a los dos primeros componentes. Plomo, cinc y cobre se asocian al CP1, mientras que cadmio, cobalto y níquel se asocian al CP2. Este agrupamiento se mantiene al realizar el Análisis Cluster.

- ✓ El análisis multivariante realizado no pone de manifiesto una clara separación de las muestras en función del valor del CP1, aunque sí permite observar que dentro de las muestras más cercanas a la fábrica, hay algunas con valores del componentes CP1 altos. Teniendo en cuenta que este componente se correlaciona con los niveles de cinc, plomo y cobre, estos valores son indicativos de una contribución distinta a contribución fondo para estos metales en esas muestras. El mapa de isolíneas elaborado con los valores del primer componente indica una distribución de las muestras con mayores concentraciones en la dirección de los vientos dominantes en la zona.
- ✓ La extracción secuencial realizada sobre las muestras pertenecientes a la zona en la que se han detectado mayores niveles de metales biodisponibles, siguiendo un esquema basado en el propuesto por Tessier, nos ha permitido establecer la forma de asociación en que se encuentran los metales pesados y el porcentaje de metal presente en cada fracción. Se ha establecido el orden de extractabilidad para cada uno de los metales considerados, obteniendo los siguientes resultados:

Cinc  $1 < 2 < 3 \cong 5 < 4$

Cadmio  $2 < 3 < 1 < 4 < 5$

Plomo  $1 < 2 < 5 < 3 < 4$

Cobre  $2 < 1 < 3 < 4 < 5$

Níquel  $1 < 2 < 5 < 3 < 4$

Cobalto  $1 < 5 < 4 < 3 < 2$

En general, se observa que el mayor porcentaje se obtiene en las fracciones 3, 4 y 5, que corresponden al metal mas fuertemente retenido, aunque conviene resaltar el comportamiento del cobalto en el que el porcentaje mas elevado corresponden a las fracciones 2 y 3 (metales unidos carbonatos y a materia orgánica). Este comportamiento no resulta preocupante ya que, aunque su disponibilidad resulte elevada, las concentraciones obtenidas para este metal son muy bajas.

## **5.2 EN RELACIÓN CON LA DETERMINACIÓN DE NIVELES FONDO Y NIVELES DE REFERENCIA EN SUELOS NO CONTAMINADOS.**

La zona de estudio se sitúa, como en el primer apartado, próxima a la localidad de Medina del Campo, en la provincia de Valladolid. En este caso la selección de los puntos de muestreo se ha realizado atendiendo a dos premisas: deben ser suelos no contaminados y la unidad morfológica a la que pertenece la muestra debe ser representativa de las unidades más características de la zona. El estudio se ha realizado teniendo en cuenta el horizonte, de forma que en cada punto se han tomado dos muestras correspondientes a los horizontes A y B.

Se han determinado los niveles analíticos correspondientes a las variables: pH<sub>1</sub>, pH<sub>2</sub>, conductividad, porcentaje en materia orgánica, porcentaje en carbonatos, textura, cationes de cambio (Ca, Mg, Na y K), contenidos totales en arsénico, cadmio, cobalto, cromo, níquel, plomo, antimonio, estaño y cinc y se ha caracterizado y semicuantificado las arcillas presentes.

Las principales conclusiones obtenidas son:

- ✓ La mayor parte de las muestras analizadas presentan un pH superior a 7 y se observa que los valores de pH obtenidos por el método 1 son superiores a los obtenidos por el método 2, resultado que se comprueba mediante la utilización de pruebas estadísticas (pruebas t y Wilcoxon), de lo que se desprende la necesidad de especificar el método de medida de pH utilizado.
- ✓ El estudio de la normalidad de la distribución necesario para establecer diferencias significativas entre horizontes y detectar anomalías en alguna de las muestras, indica distribución normal en los dos horizontes para arena gruesa, arena fina, arcilla, cobre, cobalto y cinc, mientras que para cadmio solo es normal en el horizonte A y para limo grueso, potasio, arsénico, cromo y níquel lo es en el B.
- ✓ La identificación de valores anómalos conduce a desestimar las muestras 5101 y 5103 en la determinación de niveles fondo ya que se trata de muestras con contenidos elevados en metales.
- ✓ Se han encontrado diferencias significativas entre horizontes para pH, %materia orgánica, calcio, sodio, arcilla, cobalto y níquel. En general, los valores mas altos corresponden a las muestras del horizonte B, excepto para el contenido en materia orgánica que, como es lógico presenta valores más elevados en las muestras del horizonte A.
- ✓ El ACP establece reduce el número de variables a 6 componente que explican el 75,40% de la varianza total. El primer componente se correlaciona con la mayor parte de los metales, a excepción de plomo, estaño, cadmio y antimonio, y con la textura, en concreto con el contenido en arcillas, asociación que se mantiene al realizar el análisis cluster. El

agrupamiento llevado a cabo mediante análisis cluster, coincidente al 98% con el obtenido mediante análisis discriminante, establece cuatro clases, de las cuales la segunda mayoritariamente formada por “campiñas”, se caracteriza por tener los contenidos mas altos en cobalto, cobre, cromo, níquel y cinc.

- ✓ La caracterización de arcillas llevada a cabo y el tratamiento quimiométrico posteriormente realizado, pone de manifiesto la existencia de correlación entre arsénico, cobalto, níquel, cromo, cinc y cobre con las arcillas del grupo de las esmectitas.
- ✓ Respecto al estudio y propuesta de niveles fondo realizado, se pone de manifiesto que la extrapolación de ecuaciones que permiten el cálculo de niveles fondo a partir de los contenidos en materia orgánica y arcilla, no conduce a resultados coincidentes con los valores obtenidos al determinar valores medios y mediana de los contenidos totales de los metales pesados analizados.

Esta falta de coincidencia también se observa al determinar, mediante regresión múltiple, los coeficientes de correlación entre metales, arcilla y materia orgánica obtenidos por nosotros, lo que nos induce a pensar que no es aconsejable extrapolar ecuaciones de correlación a suelos de origen y características diferentes.

- ✓ Por otro lado concluir que los niveles fondo, para la mayor parte de los metales pesados considerados, resultan inferiores a los establecidos por otros autores en suelos de otras zonas de España y respecto a suelos de Holanda, que sirven de base a las denominadas “tablas holandesas”.
- ✓ La aplicación del análisis de varianza (ANOVA) a los contenidos de metales en las muestras pertenecientes las tres unidades fisiográficas más abundantes en la zona, Campiñas, Terrazas y Arenas, pone de manifiesto que solo que existen diferencias significativas entre unidades para arsénico, cromo, cobre, cinc, níquel y cobalto. Los valores más bajos para estos metales se obtienen para las muestras de Arenas, lo cual resulta lógico ya que son suelos sometidos a intenso lavado.

La comparación de los niveles fondo globales, con los contenidos medios por unidad, permite comprobar que aunque se observan diferencias entre las distintas unidades consideradas, la utilización del valor global puede aceptarse como representativo, al menos respecto a Terrazas y a Campiñas.

- ✓ Por último, respecto a la propuesta de valores de referencia, indicar que el empleo de media+2s y de mediana+2s en su determinación no produce, en general, diferencias importantes en los valores de referencia obtenidos, aunque si resultan ser más restrictivos que la utilización de  $Q3+1,5(Q3-Q1)$ .

BIBLIOTECA VIRTUAL



**BIBLIOGRAFÍA**

## 6. BIBLIOGRAFÍA

ABOLLINO O., ACETO M., MALANDRINO M, MENTASTI E., SARZANINI C., BARBERIS R. (2002a): Distribution and mobility of metals in contaminated sites. Chemometric investigation of pollutant profiles. *Environmental Pollution*, 119, 177-193.

ABOLLINO O., ACETO M., MALANDRINO M, MENTASTI E., SARZANINI C., PETRELLA (2000b): Heavy metals in agricultural soils from Piedmont, Italy. Distribution, speciation and chemometric data treatment. *Chemosphere*, 49, 545-557

ADAMO P., ARIENZO M., BIANCO M. R., VIOLANTE P. (2002): Heavy metal contamination of the soil devoted to stocking raw materials in the former ILVA iron-steel industrial plant of Bagnoli (South Italy). *The Sci.Total Environ. (article in Press)*.

AFNOR (1994). Association française de Normalization, Paris, 250p.

ALONSO MARTIRENA J.I. (1997): Contenido y distribución de metales pesados en suelos de Navarra. Cadmio, Cobre, Manganeso, Níquel, Plomo y Cinc. *Th. Doctoral. Universidad de Navarra*.

ANSORENA J., MARINO N., LEGORBURU I. (1995): Agricultural Use of Metal Polluted Soil near an Old Lead-Zinc Mine in Oiartzun (Basque Country, Spain). *Environmental Technology*, 16, 213.

ARRATE I., MORELL Y., ANTIGUEDAD Y. (1992): Contaminación por nitratos en el acuífero cuaternario de Vitoria-Gasteiz: distribución espacial y evolución temporal. V *Simposio de Hidrogeología, Vol. XVI, Hidrogeología y Recursos Hidráulicos, Asociación Española de Hidrogeología Subterránea*. 27-141.

ARUGA R., NEGRO G., OSTACOLI G., (1995): pollution of a river basin and its evolution with time studied by multivariate statistical analysis. *Anal. Chim. Acta.*, 310, 15-25.

AVILA-PEREZ P., BALCAZAR M., ZARAZUA-ORTEGA G., BARCELO-QUINTAL I., DIAZ DELGADO C. (1999): Heavy metal concentrations in water and bottom sediments of a Mexican reservoir. *Sci. Total Environ.*, 234, 185-196.

BAGHDADY N. H. y SIPPOLA J. (1983): Efficiency of aqua regia in extracting Cd, Cr, Hg, Ni and Pb from soils of different origins. *Ann. Agr. Fenn.*, 240-244.

BAGHDADY N. H. y SIPPOLA J. (1984a): Extractability of cobalt, copper, manganese and zinc with three different chemical methods of soils of different origin. *Acta Agric. Scand.*, 34, 339-344.

BAGHDADY N.H. y SIPPOLA J. (1984b): Extractability of pollution elements cadmium, chromium, nickel and lead of soil with three methods. *Acta Agric. Scand.*, 34, 345-348.

BAHATTIN GÜMGÜM y GÜLSEN ÖZTÜRK (2001): Chemical speciation of heavy metals in the Tigris River sediment. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 13, 1.

BARROS J.S. (1989): Determination of antimony, arsenic, bismuth, cadmium, cobalt and silver in complex sulphide minerals by flame atomic absorption spectrometry. *Analyst*, 114, 369-373.

BENDICHO C. y LOOS-VOLLEBREGT M.T.C. (1990): metal extraction by hydrofluoric acid from slurries of glass materials in graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta*, 45B, 695-710.

BERNAS B. (1968): Simulation of heavy metals extraction in soil samples compared with experimental results. *Environ. Technol. Letters* 10, 989-994.

BETTINELLI M., BEONE G.M., SPEZIA S., BAFFI C. (2000): Determination of heavy metals in soils and sediments by microwave-assisted digestion and inductively coupled plasma optical emission spectrometry analysis. *Analytica Chimica Acta*, 424, 289-296.

BROWN K.W., THOMAS J.C., SLOWEY J.F. (1984): Extractability of metals applied to soils in sewage effluent. *Soil Science*, 138, 423-431.

BRUECKNER H.P., DREWS G., KRITSOTAKIS K., TOBSCHALL H.J. (1987): Distribution of some major and trace elements in soil. 1. Determination of total element contents by means of ICP-AES. *Chem. Erde*, 46, 33-39.

BRUEMMER G. W., GERTZ J. HERMS U. (1986): Heavy metals species, mobility and availability in soils. *Z. Pflanzenernaehr. Bodenk.* 149, 382-398.

CALA RIVERO V., RODRÍGUEZ SANCHIDRIAN J., GUERRA DELGADO A. (1985). Contaminación por metales pesados en suelos de la vega de Aranjuez. (I). Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, y Cr. *An. Edafol. Agrobiol.* XLIV, 1595-1608.

CALMANO W., AHLF W., BENING J.C. (1992). Chemical mobility and bioavailability of sediment-bound heavy metals influence by salinity. *Hydrobiología* 235/236, 605-610.

CALVO DE ANTA R. M. (1997): El conocimiento del suelo como principio básico de la gestión de suelos contaminados. *Libro de Ponencias. 50 aniversario de la Sociedad Española de la Ciencia del Suelo, Madrid*, 211-240.

CAMPOS FERNANDEZ-FIGARES E. (1997): Estudio de la contaminación y fraccionamiento químico de metales pesados en suelos de la Vega de Granada. *Tesis doctoral. Universidad de Granada*.

CANCÉS B., PONTHEIU M., CASTREC-ROUELLE M., AUBRY E., BENEDETTI M. F. (2003): Metal ion speciation in a soil and its solution: experimental data and model results. *Geoderma*, 113, 341-355.

CANO PARRILLA M.A., MORENO GARCÍA A.M. Y GONZÁLEZ PARRA. (1997): Evaluación de la contaminación por metales pesados en suelos de cultivo. *Ecología*, 11, 83-89.

CARRASCO M.A. y PRENDEZ M.M. (1984): A methods for total determination of minor and trace elements in the soil clay fraction to atmosphere aerosols. *Bol. Soc. Chil. Quim.*, 29, 299-307.

CASTILHO P. del (1994): Validity of soil-solution samples from unsaturated soil, collected with various methods. *Quim. Anal.* 13, S21-S25.

CAVE M., REEDER S. (1995): Reconstruction of in-situ compositions obtained by aqueous leaching of drill core: an evaluation using multivariate statistical deconvolution. *The Analyst* 120, 1341-1351.

CHANG A.C., PAGE A.L., WARNEKE J.E., GRGUREVIC E. (1984): Sequential extraction of soil heavy metals following a sludge application. *J Environ. Qual.*, 13, 33-37.

CHEN M., MA L.Q., HARRIS W.G. (1999): Baseline concentrations of 15 trace elements in Florida surface soils. *Journal of Environmental Quality* 28, 1173-1181.

CROMMENTUIJN T., POLDER M.D., VAN DE PLASSCHE E.J. (1997): Maximum Permissible Concentrations and Negligible Concentrations for taking background concentrations into account. *RIVM rapport 601501001*. 260p.

CROMMENTUIJN T., SIJM D., DE BRUIJN J., VAN DEN HOOP M., VAN LEEUWEN K., VAN DE PLASSCHE E. (2000): Maximum permissible and negligible concentrations for metals and metalloids in the Netherlands, taking into account background concentrations, *Journal of Environmental Management*, 60, 121-143.

DAVIDSON C.M., DUNCAN A.L., LITTLEJOHN D., URE A.M., GARDEN L.M. (1998): A critical evaluation of the three-stage BCR sequential extraction procedure to assess the potential mobility and toxicity of heavy metals in industrially- contaminated land. *Anal. Chim. Acta*, 363, 45-55.

DAVIDSON C.M., FERREIRA P.C.S., URE A.M. (1999): Some sources of variability in application of the three-stage sequential extraction procedure recommended by BCR to industrially-contaminated soil. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 363, 446-451.

DAVIES B.E. (1984): Soil and plants analysis for heavy metals and the quality of our environment. *Eur. Spectros. News* 56, 19-22.

DE BRUIJN J.H.M., DENNEMAN C.A.J. (1992): Trace metals in surface water, ground water and soil in the Netherlands. *Ministry Housing, Spatial Planning and Environment, Publikatiereeks bodembescherming 1992/1*.

DE HAAN F.A.M., VAN RIEMSDIJK W.H. (1986): Behaviour of inorganic contaminants in soil. *Contamination of soils, 1 st Int. TNO Conf., 1985. Eds. Assink, J.W. y Van de brink, W.J. Nijhoff, Dordrecht, Holanda*, 19-36

DESAULES, A., SPRENGART, J., WAGNER, G., MUNTAU, H. & THEOCHAROPOULOS, S. (2001): Description of the test area and reference sampling at Dornach. *The Science of the Total Environment*, 264, 17-26.

DIN (1993). Deutches Institut für Normung, Berlin. *Ed. Bodenbeschaffenheit. Vornorm DIN V 19730*, 4.

DOMÉNECH X. (1997): Química del suelo. El impacto de los contaminantes. *Ed. Miraguano*, 11-18, 29-52, 119-122.

ELKHATIB E.A., ELSHEEBINY G.M., BALBA A.M. (1991): Lead sorption in calcareous soils. *Environ. Pollut.* 69, 269-276.

ELLIOT H.A., LIBERATI M.R., HUANG C.P. (1985): Competitive Adsorption of Heavy Metals by Soils. *Journal of Environmental Quality*, 15, 214-219.

FACCHINELLI A., SACCHI E., MALLÉN L. (2001). Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal source in soils. *Environmental Pollution* 114, 313-324.

FERNANDEZ H.M., CONTI L.F.C., PATCHINEELAM S.R. (1994): An assessment of the pollution of heavy metals in the Jacarepagua Basin, Rio de Janeiro, Brazil – a statistical approach. *Environmental Technology* 15, 87-94.

FERNANDO L.A., HEAVER W.D., GABRIELLI C.C. (1986): Closed-vessel microwave dissolution and comprehensive analysis of steel by direct current plasma atomic emission spectrometry. *Anal. Chem.*, 58, 511-512.

FLORIAN D., BARNES R.M., KNAPP G. (1998): Comparison of microwave-assisted acid leaching techniques for the determination of heavy metals in sediments, soils, and sludges. *Fresenius J Anal. Chem.* **362** 7, 558-565.

FÖRSTNER U. (1985): Chemical forms and reactivities of metals in sediments. En Chemical methods for assessing bio-available metals in sludges and soils. *Eds R. Leschberg, R.D. Davis y P. L'Hermite, Elsevier.* 1-30.

GARCIA R., MAIZ I., MILLAN E. (1996): Heavy metal contamination analysis of roadsoils and grasses from Guipúzcoa (Spain). *Environmental Technology* 17, 763-770.

GENERALITAT DE CATALUNYA. JUNTA DE RESIDUS (1995): Estudi sobre els valors dels sòls situats en l'àmbit industrial de Catalunya.

GENERALITAT DE CATALUNYA. JUNTA DE RESIDUS (1997 a): Elaboració dels criteris de qualitat de sòls a Catalunya.

GENERALITAT DE CATALUNYA. JUNTA DE RESIDUS (1997 b): Guia de evaluació de la qualitat del sòl: criteris provisionals de qualitat del sòl de Catalunya.

GERRISTE R.G., VAN DRIEL, W. (1984): The relationship between adsorption of trace metals, organic matter and pH in temperate soils. *J. Environ. Qual.* 13,197-204.

GIBBS R. J. (1973): Mechanisms of trace metals transport in rivers. *Science* 180, 71-73.

GLEYZES C., TELLIER S., ASTRUC M. (2002): Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 21, 451-467.

GOUGH L.P., SEVERSON L.C., JACKSON L.L. (1994): Baseline element concentration in soils and plants, Bull Island, Cape Romain, National Wildlife Refuge, South Carolina, USA. *Water, Air and Soil Pollution*, 74, 1-17.

GRIM R.E. (1982): Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification: G. W. Brindley and G. Brown. *Mineralogical Society Earth- Science Reviews*, 18, 84-85.

GUPTA S.K. (1984): Importance of soil solution composition in deciding the best suitable analytical criteria for guidelines on maximum tolerable metal load and assessing biosignificance of metal in soil. *Schweiz. Ladw. Fo.* 23, 209-225.

GUPTA S.K. y CHEN K.Y. (1975): Partitioning of trace elements in selective chemical fractions of nearshore sediments. *Environ. Lett.*, 10, 129-158.

GUPTA S.K., ATEN C. (1993): Comparison and evaluation of extraction media and their suitability in a simple model to predict the biological relevance of heavy metal concentrations in contaminated soils. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **51**, 25-46.

HAWKE D.J., LLOYD A. (1988): Determination of metals in sewage sludge by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using a simplified nitric acid digestion method. *Analyst*, 113, 413-417.

HELLMAN H. (2002): Definitions of background-concentrations- An overview. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 29, 391-398.

HOODA P.S., ALLOWAY B.J. (1994a): Sorption of Cd y Pb by selected application semi-arid soils effects of sludge application and ageing of sludged sals. *Water, Air & Soil Pollution* 74, 235-250.

HOODA P.S. y ALLOWAY B. J. (1994b): Changes in operational fractions of the trace metals in two soils during two years of reaction time following sludge treatment. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 57, 289-311.

HOODA P.S., ALLOWAY B.J. (1998): Cadmium and lead sorption behaviour of selected English and Indian soils. *Geoderma* 84, 121-134.

HOPKE P.K. (1983): An introduction to multivariate analysis of environmental data. Analytical aspects of environmental chemistry. Eds. Natush D. F. S. Y Hopke P. K., Wiley, 219-259.

HOUBA V.J.G., LEXMOND Th.M., NOVOZAMSKY I., VAAN DER LEE J.J. (1996): State of the art and future developments in soil analysis for bioavailability assessment. *The Science of The TotalEnvironment*, 178, 21-28.

HUANG W., CAMPREDON R., ABRAO J.J., BERNAT M., LATOUCHE C. (1994): Variation of metals in sediments from Piratininga Lagoon (Brazil): interpretation of geochemical data with the aid of multivariate analysis. *Environmental Geology*. 23, 241-247.

IANNI C., RUGGIERI N., RIVARO P., FRACHE R. (2001): Evaluation and Comparision of Two Selective Extraction Procedures for Heavy Metals Speciation in Sediments. *Analytical Science*, 17, 1273-1278.

IHOBE (1994): Investigación de la Contaminación del Suelo. *Plan Director para la protección del suelo. Gobierno Vasco*.

IMPELLITTERI C.A., LU Y., SAXE J.K., ALLEN H.E., PEIJNENBURG W.J.G.M. (2002): Correlation of the partitioning of dissolved organic matter fractions with the desorption of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn from 18 Dutch soils. *Environment International* 28, 401-410.

ISO 11047: Soil Quality. Determination of heavy metals by flame and flameless atomic absorption spectrometry.

ISO 11466 (1995): Soil Quality. Extraction of Trace Elements Soluble in Aqua Regia.

JIN Q., LIANG F., ZHANG H., ZHAO L., HUAN Y., SONG D. (1999): Application of microwave techniques in analytical chemistry. *Trends in Anal. Chem.*, 18, 479-484.

KABATA-PENDIAS A. (1995): Agricultural problems related to excessive trace metal contents of soils. In: W. Salomons, U. Förstner and P. Mader, Editors, *Heavy Metals. Problems and Solutions*. 3-18.

KABATA-PENDIAS A. y PENDIAS, H. (1992): Trace Elements in Soils and Plants. (2nd Edition. ed.), CRC Press, Boca Raton, FL.

KALOGEROPULOS N., KAJRAYANNIS M.I., VASSILILAKIGRIMANI M., GRIMANIS A.P. (1994): Application of trace elements determination and multivariate statistics to pollution study of lake Pamvotis, NW Grece. *Fresenius Environemtal Bulletin*. 3, 187-192.

KASHEM M.A., SINGH B.R. (2001): Metal availability in contaminated soils: i. Effects of flooding and organic matter on changes in eh, ph and solubility of Cd, Ni. *Andzn nutr cycl agroecosys* 61 (3), 247-255.

KIEKENS L. (1984): Behaviour of heavy metals in soils En "Utilisation of sewage sludge of land: Rates of application and long-term effects of metals". Eds S. Berglung, R.D. Davis y P. L'Hermite, D. Reidel Publis. Co. Dordercht, pp 126-134.

KIEKENS L., COTTENIE A. (1983): Characterization of chemical and biological activity of heavy metals in the soils. Proceeding of Int. Conf. On heavy metals in the Environment. *Heidelberg*. 1, 657-661.

KOWALEWSKA Z., BULSKA E., HULANICKI A. (1998): The effect of sample preparation on metal determination in soil by FAAS *Fresenius' Journal of Analytica IChemistry* 362, 125-129.

KRISHNAMURTI G.S.R., NAIDU R. (2003): Solid-solution equilibria of cadmium in soils. *Geoderma*, 113, 17-30.

KUO S., HEILMAN P.E., BAKER A. S. (1983): Distribution and forms of copper, zinc, cadmium, iron and manganese in soils near a copper smelter. *Soil Sci.* 135 101-109.

LAKE D.L., KIRK P.W.W., LESTER J.N. (1984): Fractionation, characterization and speciation of heavy metals in sewage sludge and sludge-amended soils: a review. *J. Environm. Qual.* 13, 175-183.

LAMOTHE P.J., FRIES T.L., CONSUL J.J. (1986): Evaluation of a microwave oven system for the dissolution of geologic samples. *Anal. Chem.*, 58, 1881-1886.

LEBOURG A., STERCKEMAN T., CIESIELSKI H., PROIX N. (1998): Trace metal speciation in Three un buffered salt solutions used to assess their bioavailability in soil. *Journal of Environmental Quality*, 27, 584-590.

LINDSAY W.L., NORWELL W.A. (1978): Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42, 421-428.

LOPEZ SANCHEZ J.F., RUBIO R., SAMITIER C, RAURET G. (1996): Trace metal partitioning in marine sediments and sludge deposited off the coast of Barcelona (Spain). *Water Res.*, 30, 153-159.

LUND W. (1990): Speciation analysis- why and how?. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 337, 557-564.

MAFF (1981). Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, reference Book 427 MAFF.

MAHAN K.I., FODERARO T.A., GARZA T.L., MARTINEZ R.M., MARONEY G.A., TRVISONNO M.R. (1987): Microwave digestion techniques in the sequential extraction of calcium, iron, chromium, manganese, lead and zinc in sediments. *Anal. Chem.* 59, 938-945.

MANZIONE M.A. y MERRILL D.T. (1989) Trace metal removal by Iron coprecipitation: Field evaluation. *Electric Power Research Institute Report EPRIGS-6438, Palo Alto, CA, USA.*

MAPA (1994): Métodos oficiales de análisis, Tomo III. *Ed. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación.* 662 p.

MARTIN C.W. (2000): Heavy metals trends in foodplain sediments and valley fill, River Lahn. Germany. *Catena*, 39, 53-68.

MASSART D. L. AND KAUFMAN L. (1983): The interpretation of Analytical Chemical Data by the Use of Cluster Analysis. *Wiley*.

MAY K., STOEPLER M. (1984): Pretreatment studies with biological and environmental materials. IV. Complete wet digestion in partly and completely closed quartz vessels for subsequent trace and ultratrace mercury determination. *Fersenius Z. Anal. Chem.*, 317, 248-251.

Mc GRATH D. (1995): Organic micropollutant and trace element pollution of Irish soils. *Sci. Total Environ.*, 164, 125-133.

McGRATH S.P. y CUNLIFFE C.H. (1985): A simplified method for the extraction of the metals Fe, Zn, Cu, Ni, Cd, Pb, Cr, Co and Mn from soils and sewage sludges. *J. Sci. Food Agric.* 36,794-798.

MCLAREN A.G. y CRAWFORD D.V. (1973): Studies on soil copper I. The fractionation of copper in soils. *J. Soil Sci.* 24, 172-181.

MEGUELLATI N., ROBBE D., MARCHANDISE P., ASTRUC M. (1983): A new chemical extraction procedure in the fractionation of heavy metals in sediments-interpretation. In: Proc. Internat. Conf. Heavy Metals in the Environment. Edinburg, CEP, pp. 1090-1093.

MENGLE R. (1991): Examining large databases: a chemometric approach using principal component analysis, *Mar. Chem.*, 39, 217-237.

MERRY R.H., TILLER K.G., ALSTON A.M. (1983): Accumulation of copper, lead and arsenic in some Australian orchard soils. *Aust. J. Soil Res.*, 21, 549-561.

MILLER J.N. y MILLER J.C. (2002): Estadística y Quimiometría para Química Analítica. 4ª Edición. Ed. Prentice Hall, 273p.

MINER. Guías Tecnológicas. Directiva 96/61 relativa a la prevención y control integrados de la contaminación. Epígrafe 2.5 Metalurgia del plomo. *Fundación Entorno. Ministerio de industria y Energía*.

MIRANDA-TREVINO J. C. y COLES C.A. (2003): Kaolinite properties, structure and influence of metal retention on pH. *Applied Clay Science, In Press, Corrected Proof, Available online 16 June 2003*.

MOOR C., LYMBEROPOULOU T., DIETRICH J. (2001): Determination of heavy metals in soils, sediments and geological materials by ICP-AES and ICP-MS. *Microchim. Acta* 136, 123-128.

MUNTAU, H., REHNERT A., DESAULES, A., WAGNER, G., THEOCHAROPOULOS S. & QUEVAUVILLER, Ph. (2001a): Analytical aspects of the CEEM soil project. *The Sci. of the Total Environ.*, 264, 27-49.

NADKARNI R.A. (1984): Applications of microwave oven sample dissolution in analysis. *Anal. Chem.*, 56, 2233-2237.

NAIDU R., BOLAN N.S., KOOKANA R.S., TILLER K.G. (1994): Ionic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils. *En. J. Soil Sci.* 45, 419-429.

NAKASHIMA S., STURGEON R.E., WILLIE S.N., BERMAN S.S. (1998): Acid digestion of marine sample for trace element analysis using microwave heating. *Analyst*, 113, 159.

NAVAS A. y LINDHORFER H. (2002): Geochemical speciation of heavy metals in semiarid soils of the central Ebro Valley (Spain). *Environment International*, 29, Issue 1, 61-68.

NAVAS A. y MACHÍN J. (2002b): Spatial distribution of heavy metals and arsenic in soils of Aragón (northeast Spain): controlling factors and environmental implications, *Applied Geochemistry*, 17, Issue 8, 961-973.

NEAL R.H., SPOSITO G. (1986): Effects of soluble organic matter and sewage sludge amendments on cadmium sorption by soils at low cadmium concentrations. *Soil Sci.*, 142, 164-172.

NEMECZ E. (1981): Clay minerals. *Akadémiai Kiadó. Budapest*, 547p.

NEWMAN H.R. (2000): The Mineral Industry of Spain in 2000. <http://www.minerals.usgs.gov/minerals/pubs/country/2000/9438000.pdf>.

NICHOLSON F.A., SMITH S.R., ALLOWAY B.J., CARLTON-SMITH C., CHAMBERS B.J. (2003): An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. *The Science of The Total Environment*, 311, Issues 1-3, 205-219.

NILSON T., KRANTZ-ELIASSON, B., BJURMAN M. (1995): Measurement pH of in soil samples from a cutover peatland in Sweden. The effect of electrolyte and solution soil ratio. *Communication in Soil Science and Plant Analysis*. 26, 361-374.

NOVOZAMSKI I., LEXMON Th.M., HOUBA V.J.G. (1993): A single extraction procedure of soil for evaluation of uptake of some heavy metals by plants. *Int. Journal Environ. Anal. Chem.*, 51, 47-58.

PARDO R., BARRADO E., PEREZ L., VEGA M. (1990a): Determination and speciation of heavy metals in sediments of the Pisuerga River. *Water Research*, 24(3), 373-379

PARDO R., BARRADO E., CASTRILLEJO Y., RUBIO Y., SANCHEZ M.I. (1990b): Electrochemical determination and speciation of chromium at trace levels. Application to soil samples. *Afinidad*, 47, 361-364.

PARDO R., BARRADO E., VELASCO M.A., VEGA M. (1990a): Study of the contents and speciation of heavy metals in river sediments by Factor Analysis. *Analytical Letters*, 26(8), 1719-1739.

PARDO R., SANCHEZ M.I., TASCÓN M. L., RUBIO Y. (1987a): Determinación electroquímica de cromo en suelos. *X Reunión grupo de Electroquímica R. S. E. De Química. San Sebastián (España)*.

PARDO R., SANCHEZ M.I., VAZQUEZ M.D., SANCHEZ J. (1987b): Determinación de metales pesados en suelos. *X Reunión grupo de Electroquímica R. S. E. De Química. San Sebastián (España)*.

PÉREZ CID B., FERNÁNDEZ ALBORÉS A., FERNÁNDEZ GÓMEZ E. Y FALQUÉ LÓPEZ E. (2001) : Metal fractionation in olive oil and urban sewage sludges using the three-stage BCR sequential extraction method and microwave single extractions. *Analyst*, 126 (8), 1304 – 1311.

PICKERING, W.F. (1986): Metal ion speciation- soils and sediments (a review). *Ore Geology Reviews*, 1, 83-146.

PINTA M. (1971): Spectrometrie d'Absorption Atomique. *Ed. Masson et Cie.-O.R.T.O.M.*

PORTA J., LOPEZ ACEVEDO M., ROQUERO C. (1999): Edafología para la Agricultura y el Medio Ambiente. *Ed. Mundi Prensa 2ª Ed.* 849pp.

QUEVAUVILLER Ph. (1995): Quality assurance in environmental monitoring sampling and sample pre-treatment. *New York: VCH Weinheim.*

QUEVAUVILLER Ph. (1998): Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis I. Standardization. *Trends in Anal. Chem.*, 17, nº5.

QUEVAUVILLER Ph., MAIER E.A. (1995): Quality assurance and quality control for environmental monitoring. *In: Quevauviller P, editor. Quality assurance in environmental monitoring sampling and sample pre-treatment.* 1-25.

QUEVAUVILLER Ph., RAURET G., MUNTAU H., URE R., RUBIO A.M., LÓPEZ-SÁNCHEZ J.F., FIEDLER H.D, GRIEPINK B. (1994) : Evaluation of a sequential extraction procedure for the determination of extractable trace metal contents in sediments. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry.* 349, 808-814.

RATHA D.S., SAHU B.K. (1993): Source and distribution of metals in urban soils of Bombay, India, using multivariate statistical techniques. *Environmental Geology.* 22, 276-285.

RAURET G. (1998): Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment 1998, *Talanta.* 46, 449-455.

RUBIO R., VIDAL M. (1995): Quality assurance for sampling and sample pre-treatment for trace metal determination in soils. *In: Quevauviller P, editor. Quality assurance in environmental monitoring sampling and sample pre-treatment.* 159-179.

RUIZ F., GONZALEZ REGALADO M.L., BORREGO J., MORALES J.A., PENDON J.G., MUÑOZ J.M. (1998): Stratigraphic sequence, elemental concentrations and heavy metal pollution in holocene sediments from the Tinto-Odiel Estuary, Southwestern Spain. *Environmental Geology.* 34, 270-278.

RUSSELL J.D. (1981): Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification: G. W. Brindley and G. Brown. Mineralogical Society. *Chemical Geology,* 33, 369-370.

SAHUQUILLO A., LOPEZ SANCHEZ J.F., RUBIO R., RAURET G., THOMAS R.P., DAVIDSON C.M., URE A.M. (1999): Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in The BCR three-stage sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta,* 382, 317-327.

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. *TrAC Trends in Analytical Chemistry.* 22, 152-159.

SANCHEZ M.I., PARDO R., BARRADO E., CASTRILLEJO Y., TASCÓN M.L. (1989): Especiación de metales pesados en suelos mediante técnicas voltamperométricas. *XI Reunión bienal grupo de Electroquímica R. S. E. De Química. Valladolid (España).*

SANDRONI V., SMITH C.M.M., DONOVAN A. (2003): Microwave digestion of sediment, soils and urban particulate matter for trace metal analysis. *Talanta,* 60, Issue 4, 715-723.

SANZOLONE R.F., CHAO T.T., WELSCH E.P. (1987): Determination of arsenic in geological materials by electrothermal atomic-absorption spectrometry after hydride generation. *Anal. Chim. Acta*, 108, 357-361.

SASTRE J., SAHUQUILLO A., VIDAL M., RAURET G. (2002): Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction, *Analytica Chimica Acta*, 462, 59-72.

SASTRE J., VIDAL M., RAURET G., SAURAS T. (2001): A soil sampling strategy for mapping trace element concentrations in a test area. *The Science of the Total Environment*, 264, 141-152.

SAUVE S., HENDERSHOT W., ALLEN H.E. (2000): Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: dependence on pH, total metal burden, and organic matter. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 1125-1131.

SAUVE S., McBRIDE M.B., NORWELL W.A. y HENDERSHOT W. (1997): Copper solubility and speciation of in situ contaminated soils: effects of copper levels, pH and organic matter. *Water Air Soil Pollut.*, 100, 133-149.

SAUVÉ S., McBRIDE M.B., y HENDERSHOT W.H. (1997): Speciation of lead in contaminated soils. *Environmental Pollution*, 98, 149-155.

SAUVÉ S., McBRIDE M.B., y HENDERSHOT W.H. (1998): Soil solution speciation of Pb<sup>2+</sup> : Effects of organic matter and pH. *Soil Society of America Journal*, 62, 618-621.

SCHRAMEL P., LILL G., SEIF R. (1987): HF-Totalaufschluß im geschlossenen System für Element- und Spurenelementbestimmungen in Boden. Klärschlamm, sedimenten u. ä. Proben. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 326, 135-138.

SEIS.net: Sistema Español de Información de Suelos sobre Internet. <http://leu.irmase.csic.es/mimam/seisnet.htm>.

SHUMAN L.M. (1979): Zinc, manganese and copper in soil fractions. *Soil Sci.* 127, 10-17.

SHUMAN L.M. (1982): Separating soil iron and manganese-oxide fractions for microelements analysis. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 46, 1099-1102.

SINGH J.P., KARWASRA S. P. S., MAHENDRA SING. (1988). Distribution and forms of copper, iron, manganese and zinc in calcareous soils of India. *Soil Sci.*, 146, 359-366.

SINGH. B.H., NARWAL R. P (1984): Plant availability of heavy metals in a sludge-treated soil:II. Metal extractability compared with plant metal uptake. *J. Environ. Quality*, 13, 344-349.

SMITH F.E., ARSENAULT E.A. (1996): Microwave-assisted sample preparation in analytical chemistry, *Talanta*, 43, 1207-1268.

SONG Y., WILSON M. J., MOON H. -S., BACON J. R., BAIN D. C. (1999): Chemical and mineralogical forms of lead, zinc and cadmium in particle size fractions of some wastes, sediments and soils in Korea, *Applied Geochemistry*, 14, 621-633.

SPOSITO G. (1981): The Thermodynamics of soil solution. *Oxford University Press. New York*.

**STIGLIANI W.G.** (1993): Overview of the Chemical Time Bomb problem in Europe. In: Meulen G.R.B., Stigliani W.G., Salomons W., Bridges E.M., Imenson A.C. (Eds.) Chemical time bombs. Proceedings of the European State-of-the-art Conference on Delayed effects of Chemicals in Soils and Sediments. Veldhoven, the Netherlands, 1992. Hoofddorp, the Netherlands, 13-29.

**STOVER R.C., SOMMER L.E., SILVIERA D.J.** (1976): Evaluation of metals in waste water sludge. *J. Water Pollut. Contr. Fed.*, 48, 2165-2174.

**STRAWN D.C., SPARKS D.L.** (2000): Effects of soil organic matter on the kinetics and mechanisms of Pb(II) sorption and desorption in soil. *Soil Sci. Society of America Journal*, 64, 144-156.

**STRUJIS J., VAN DE MEENT D., PEIJNENBURG W. J. G. M., VAN DEN HOOP M.A.G.T., CROMMENTUIJN T.** (1997): Added Risk Approach to Derive Maximum Permissible Concentrations for Heavy Metals: How to Take Natural Background Levels into Account, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 37, 112-118.

**SWIFT R.S, Mc LAREN R.G.** (1991): Micronutrient adsorption by soils and soils colloids. Eds. Bolt G.H., de Boodt M. F., Hayes M.B.H., McBride M.B., 257.

**TAM N.F.Y., YAO M.W.Y.** (1999): Three Digestion Methods to Determine Concentrations of Cu, Zn, Cd, Ni, Pb, Cr, Mn and Fe in Mangrove Sediments from Sai Keng, Chek Keng and Sha Tau Kok, Hong Kong, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 62, 708-716.

**TESSIER A., CAMPBELL P.G.C. y BISSON M.** (1979): Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51, 844-851.

**THEOCHAROPOULOS S.P., WAGNER G., SPRENGART J., MOHR M.E., DESAULES A., MUNTAU H., CHRISTOU M., QUEVAUVILLER P.** (2001): European soil sampling guidelines for soil pollution studies. *The Science of The Total Environmen.* 264, 51-62.

**THEOCHAROPOULOS S.P., WAGNER G., SPRENGART J., MOHR M.-E., DESAULES,A., MUNTAU H., QUEVAUVILLER, P.** (1998): Harmonization and quality assurance in sampling and pretreatment of soils. *Proceedings of the 16th World Congress of Soil Science*, 20-26/08/1998 in Montpellier, France.

**THEOCHAROPOULOS, S. P., WAGNER, G., SPRENGART, J., MOHR, M.-E., DESAULES, A., CHRISTOU, M. & QUEVAUVILLER, P.** (2001b): European soil sampling guidelines for soil pollution studies. *The Science of the Total Environment*, 264, 51-62.

**TIPPING E., RIEUWERTS J., PAN G., ASHMORE M.R., LOFTS S., HILL M.T.R., FARAGO M.E. y THORNTON I.** (2003): The solid-solution partitioning of heavy metals (Cu, Zn, Cd, Pb) in upland soils of England and Wales. *Environmental Pollution*, 125, Issue 2, 213-225.

**TUCKER G.B., BERG W.A. y GENTZ D.H.** (1987): Reclaiming mine soils and overburden in the western United States. Analytical parameters and procedures. *R.D. Williams y G.E. Schuman (Ed.)*, 3-26.

**TUNCER G.T., TUNCEL S.G., TUNCEL G., BALKAS T.I.** (1993): Metal pollution in the Golden Horn, Turkey – contribution of natural and anthropogenic components since 1913. *Water Science and Technology*. 28, 59-64.

**UNICHIM** (1991). Ente Nazionale Italiano di Unificazione, Milan.

URE A.M. y DAVIDSON C.M. (1995): Chemical Speciation in the Environment. *Chapman & Hall. Glasgow.*

URE A. M., QUEVAUVILLER P., MUNTAU H. Y GRIEPING 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 bcr of the Commission of the European Communities. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 51, 135-151.

URE A.M. (1994): Methods of analysis for heavy metals in soils. En heavy metals in soils" 2<sup>nd</sup> Edition Ed Bj Alloway, Chapman and Hall. Great Britain. 58-102.

URE A.M. (1996): Single extraction schemes for soils analysis and related applications. *The Science of the Total Environment*, 178, 3-10.

US EPA (2002): Role of Background in the CERCLA Cleanup Program. *Office of Solid Waste and Emergency Response. OSWER 9285.6-07P.*

US EPA 3051 (1994): Microwave assisted acid digestion of sludges, sediments, soils and oils. *U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, 1997.*

US-EPA (1996): Soil Screening Guidance, User's Guide. *Office of Solid Waste and Emergency Response. Second Ed.*

UTE SINAE-ITSEMAP AMBIENTAL (1999): Estudio piloto para la determinación de los niveles de fondo y valores de referencia para metales en los suelos de la provincia de Valladolid. *Consejería de Medio Ambiente. Junta de Castilla y León.*

VAN DE MEENT D., ALDENBERG T., CANTON J.H., VAN GESTEL C.A.M., SLOOF W. (1990): Desire for levels. Background study for the policy document "Setting Environmental quality Standards for water and soil" RIVM Report 670101002 *Natl. Inst. Publ. Health Environ. Protection, Bilthoven.* 147p.

VAN DE PLASSCHE E.J. (1994): Towards integrated environmental quality objectives for several compounds with a potencial for secondary poisoning, *RIVM Report 679101012.*

VAN DE PLASSCHE E.J., POLDE M.D., CANTON J.H. (1992): Maximum permissible concentrations for water, sediment and soil derived from toxicity data for nine trace metals. *RIVM Report 679101002*, 101p.

VAN DE PLASSCHE E.J., VAN DEN HOOP M., POSTHUMUS R., CROMMENTUIJN T. (1999): Risk limits for the boron, silver, titanium, tellurium, uranium and organosilicon compounds in the framework of EU. *Directive 76/464/EEC. RIVM Report 679101005.*

VAN DEN HOOP M. (1995): Metal speciation in Dutch soils: Field-based partition coefficients for heavy metals at background concentrations. *RIVM Report 719101013.*

VAN DER VEEN N.G., KEUKENS H.J., y VOS G. (1985): Comparison of the digestion procedures for the determination of arsenic in soils by hydride-generation atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 171, 285-291.

VEGA M., PARDO R., BARRADO E., DEBAN L. (1998): Assessment of seasonal and polluting effects on the quality of river water by exploratory data analysis. *Wat. Res.*, 32, 3581-3592.

VEGTER J.J. (1995): Soil Protection in the Netherlands. En *Heavy Metals*. Salomons W., Forstner U. y Mader P. (Eds). Springer, Berlin.

VIDAL M., TENT J., RAURET G., ROCA M. C., SAURAS T. y VALLEJO V.R. (1994): Forest soil sampling for pollution assessment. *Quim. Anal.*, 13, S70-S75.

VSBo (1986). Veordnung über Schadstoffgehalt im Boden. Bern, 1-4.

WAGNER G., DESAULES A., MUNTAU H., THEOCHAROPOULOS S., QUEVAUVILLER P. (2001a): Harmonisation and quality assurance in pre-analytical steps of soil contamination studies — conclusions and recommendations of the CEEM Soil project, *The Science of The Total Environme.* 264, 103-118.

WAGNER G., MOHR M. E., SPRENGART J., et al. (2001b): Objectives, concept and design of the CEEM soil project. *Sci. Total Environ.*, 264, 3-15.

WAGNER G., SPRENGART J., DESAULES A., MUNTAU H., THEOCHAROPOULOS S., QUEVAUVILLER P. (1998): Comparative evaluation of European methods for sampling and sample preparation of soils. Design and state of the CEEM soil project. *Workshop on Soils in Europe. Berlin.*

WAGNER, G., MOHR, M.-E., SPRENGART, J., DESAULES, A., MUNTAU, H., THEOCHAROPOULOS, S. & QUEVAUVILLER, P. (2001): Objectives, concept and design of the CEEM soil project. *The Science of the Total Environment*, 264, 3-15.

WAGNER, G., MOHR, M.E., SPRENGART, J., DESAULES, A., THEOCHAROPOULOS, S., MUNTAU, H., REHNERT, A., LISCHER, P. & QUEVAUVILLER, P. (2000): Comparative evaluation of European methods for sampling and sample preparation of soils. Comparative Evaluation of European Methods for Sampling and Sample Preparation of Soils. *The Science of the Total Environment*, 264, 204 p.

WALKLEY A., BLACK J. A. (1974): A critical examination of rapid method for determining organic carbon in soils. *J. Soil. Sci.* 63 251-254.

WALLER P.A., PICKERING W.F. (1990): Evaluation of "labile" metal in sediments by anodic stripping voltammetry. *Talanta*, 37, 981-983.

WARD N.I. (1995): Trace elements. Environmental Analytical Chemistry. Ed. by FW Fifield and P.J. Haines. Capman & Hall.

WENNING R.J., ERICKSON G.A. (1994): Interpretation and analysis of complex environmental data using chemometric methods. *Trend. Anal. Chem.*, 13, 446-447.

XUEYI G. y INOUE K. (2003): Elution of copper from vermiculite with environmentally benign reagents. *Hydrometallurgy*, 70, Issues 1-3, 9-21.

YANZHENG GAO, JIZHENG HE, WANTING LING, HONGQING HU, FAN LIU (2003): Effects of organic acids on copper and cadmium desorption from contaminated soils. *Environment International*, 29, Issue 5, 613-618.

YU-PIN LIN, TUNG-PO TENG y TSUN-KUO CHANG (2002): Multivariate analysis of soil heavy metal pollution and landscape pattern in Changhua county in Taiwan, *Landscape and Urban Planning*, 62, Issue 1, 19-35.

BIBLIOTECA VIRTUAL



**ANEXOS**

## 7. ANEXOS

### 7.1 DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO BIODISPONIBLE DE METALES PESADOS EN SUELOS

#### Situación y codificación de las muestras

*Tabla A.1.1: Situación y codificación de las muestras de suelos.*

RETÍCULA	EJE	Km.	SENTIDO	MUESTREO
A03	Ferro. Medina-Salamanca	4	derecha	28-abr-87
A04	Medina-Nava	2,9	derecha	28-abr-87
A05	Medina-Nava	2,5	derecha	28-abr-87
A06	Medina-Nava	2,5	derecha	28-abr-87
A07	Medina-Coruña	160,6	izquierda	28-abr-87
A08	Medina-Coruña	160,6	izquierda	28-abr-87
A09	Medina-Coruña	160,6	izquierda	28-abr-87
A10	Medina-Coruña	160,6	derecha	28-abr-87
A11	Medina-La Seca	41,2	izquierda	21-abr-87
A12	Medina-La Seca	41	izquierda	21-abr-87
A13	Medina-La Seca	40,5	derecha	21-abr-87
A14	Medina-La Seca	40	derecha	21-abr-87
A15	Medina-Rodilana	2,8	izquierda	21-abr-87
A16	Medina-Rodilana	3,2	izquierda	21-abr-87
A17	Medina-Rodilana	4	izquierda	21-abr-87
A18	Medina-Rodilana	4,5	izquierda	21-abr-87
A19	Medina-Rodilana	5	izquierda	21-abr-87
A20	Medina-Rodilana	5,5	derecha	21-abr-87
B03	Ferro. Medina-Salamanca	4	izquierda	28-abr-87
B04	Ferro. Medina-Salamanca	4	izquierda	28-abr-87
B05	Medina-Nava	2	izquierda	28-abr-87
B06	Medina-Nava	2	derecha	28-abr-87
B07	Medina-Coruña	160,1	izquierda	28-abr-87
B08	Medina-Coruña	160,1	izquierda	28-abr-87
B09	Medina-Coruña	160,1	izquierda	28-abr-87
B10	Medina-Coruña	160,1	derecha	28-abr-87
B11	Medina-La Seca	41,5	izquierda	21-abr-87
B12	Medina-La Seca	41,2	derecha	21-abr-87
B13	Medina-La Seca	41	derecha	21-abr-87
B14	Medina-Rodilana	2,2	izquierda	21-abr-87
B15	Medina-Rodilana	2,8	izquierda	21-abr-87
B16	Medina-Rodilana	3,2	izquierda	21-abr-87
B17	Medina-Rodilana	4	derecha	21-abr-87
B18	Medina-Rodilana	4,5	derecha	21-abr-87
B19	Medina-Rodilana	5	derecha	21-abr-87
B20	Medina-Rodilana	5,5	derecha	21-abr-87
C03	Medina-Nava	1,5	izquierda	28-abr-87
C04	Medina-Nava	1,5	izquierda	28-abr-87
C05	Medina-Nava	1,5	izquierda	28-abr-87

Determinación de metales pesados en suelos de Medina del Campo

RETÍCULA	EJE	Km.	SENTIDO	MUESTREO
C06	Medina-Nava	1,5	derecha	28-abr-87
C07	Medina-Nava	1	derecha	28-abr-87
C08	Medina-Coruña	159,7	izquierda	28-abr-87
C09	Medina-Coruña	159,7	izquierda	28-abr-87
C10	Medina-Coruña	159,7	derecha	28-abr-87
C11	Medina-La Seca	41,8	izquierda	21-abr-87
C12	Medina-Rodilana	1	izquierda	21-abr-87
C13	Medina-Rodilana	1,8	derecha	21-abr-87
C14	Medina-Rodilana	2,2	derecha	21-abr-87
C15	Medina-Rodilana	2,8	derecha	21-abr-87
C16	Medina-Rodilana	3,2	derecha	21-abr-87
C17	Medina-Rodilana	4	derecha	21-abr-87
C18	Medina-Rodilana	4	derecha	21-abr-87
C19	Ferro.Madrid-Irun	210,9	izquierda	03-abr-87
C20	Ferro.Madrid-Irun	211,2	izquierda	03-abr-87
D03	Medina-Campillo	1,5	derecha	28-abr-87
D04	Medina-Campillo	1	derecha	28-abr-87
D05	Medina-Campillo	0,6	derecha	28-abr-87
D06	Medina-Nava	1,5	izquierda	28-abr-87
D07	Medina-Nava	1	izquierda	28-abr-87
D08	Ferro. Medina-Zamora	1	derecha	12-may-87
D09	Medina-Coruña	159,3	izquierda	28-abr-87
D10	Medina-La Seca	42,5	izquierda	21-abr-87
D11	Medina-Rodilana	0,7	izquierda	21-abr-87
D12	Medina-Rodilana	1	derecha	21-abr-87
D13	Ferro.Madrid-Irun	207,8	izquierda	03-abr-87
D14	Ferro.Madrid-Irun	208,3	izquierda	03-abr-87
D15	Ferro.Madrid-Irun	209	izquierda	03-abr-87
D16	Ferro.Madrid-Irun	209,5	izquierda	03-abr-87
D17	Ferro.Madrid-Irun	209,9	izquierda	03-abr-87
D18	Ferro.Madrid-Irun	210,2	izquierda	03-abr-87
D19	Ferro.Madrid-Irun	210,9	izquierda	03-abr-87
D20	Ferro.Madrid-Irun	211,2	izquierda	03-abr-87
E03	Medina-Campillo	1,5	izquierda	28-abr-87
E04	Medina-Campillo	1	izquierda	28-abr-87
E05	Medina-Campillo	0,6	derecha	28-abr-87
E06	Medina-Campillo	0,1	derecha	28-abr-87
E07	Zona Urbana			
E08	Zona Urbana			
E09	Medina-Pozaldez	0,1	derecha	03-abr-87
E10	Medina-Pozaldez	0,5	izquierda	03-abr-87
E11	Medina-Pozaldez	1,1	izquierda	03-abr-87
E12	Medina-Pozaldez	1,6	izquierda	03-abr-87
E13	Medina-Pozaldez	2,2	derecha	03-abr-87
E14	Medina-Pozaldez	2,6	derecha	03-abr-87
E15	Medina-Pozaldez	3,1	izquierda	03-abr-87
E16	Medina-Pozaldez	3,6	derecha	03-abr-87
E17	Medina-Pozaldez	4,1	izquierda	03-abr-87
E18	Medina-Pozaldez	4,8	izquierda	03-abr-87
E19	Medina-Pozaldez	5,2	izquierda	03-abr-87
E20	Medina-Pozaldez	6	derecha	03-abr-87

Determinación de metales pesados en suelos de Medina del Campo

RETÍCULA	EJE	Km.	SENTIDO	MUESTREO
F03	Medina-Campillo	1,5	izquierda	03-abr-87
F04	Medina-Campillo	1	izquierda	03-abr-87
F05	Medina-Campillo	0,6	izquierda	03-abr-87
F06	Medina-Velascálvaro	0,2	derecha	03-abr-87
F07	Zona Urbana			
F08	Zona Urbana			
F09	Medina-Olmedo	0,5	derecha	12-may-87
F10	Medina-Olmedo	0,8	izquierda	21-abr-87
F11	Medina-Pozaldez	1,1	derecha	03-abr-87
F12	Medina-Pozaldez	1,6	derecha	03-abr-87
F13	Medina-Pozaldez	2,2	derecha	03-abr-87
F14	Medina-Pozaldez	2,6	derecha	03-abr-87
F15	Medina-Pozaldez	3,1	derecha	03-abr-87
F16	Medina-Pozaldez	3,6	derecha	03-abr-87
F17	Medina-Pozaldez	4,1	derecha	03-abr-87
F18	Medina-Pozaldez	4,8	derecha	03-abr-87
F19	Medina-Pozaldez	5,2	derecha	03-abr-87
F20	Medina-Pozaldez	6	derecha	03-abr-87
G03	Medina-Velascálvaro	1,4	derecha	28-abr-87
G04	Medina-Velascálvaro	1	derecha	28-abr-87
G05	Medina-Velascálvaro	0,8	izquierda	28-abr-87
G06	Medina-Velascálvaro	0,5	izquierda	28-abr-87
G07	Medina-Madrid	157,5	derecha	12-may-87
G08	Medina-Madrid	157,5	izquierda	12-may-87
G09	Medina-Moraleja	0,6	derecha	12-may-87
G10	Medina-Moraleja	0,6	izquierda	21-abr-87
G11	Medina-Olmedo	1,6	izquierda	21-abr-87
G12	Medina-Olmedo	2	izquierda	21-abr-87
G13	Medina-Los Abucos	1,7	izquierda	21-abr-87
G14	Medina-Los Abucos	2,2	derecha	21-abr-87
G15	Medina-Los Abucos	2,7	izquierda	21-abr-87
G16	Medina-Los Abucos	3,3	izquierda	21-abr-87
G17	Medina-Los Abucos	3,8	izquierda	21-abr-87
H03	Medina-Velascálvaro	2	derecha	28-abr-87
H04	Medina-Velascálvaro	1,4	izquierda	28-abr-87
H05	Medina-Velascálvaro	1	izquierda	28-abr-87
H06	Medina-Velascálvaro	0,5	izquierda	28-abr-87
H07	Medina-Madrid	157	derecha	28-abr-87
H08	Medina-Madrid	157	izquierda	12-may-87
H09	Medina-Moraleja	1	derecha	12-may-87
H10	Medina-Moraleja	1	izquierda	12-may-87
H11	Medina-Olmedo	1,9	derecha	21-abr-87
H12	Medina-Olmedo	2,3	izquierda	21-abr-87
H13	Medina-Los Abucos	1,7	derecha	21-abr-87
H14	Medina-Los Abucos	2,2	derecha	21-abr-87
H15	Medina-Los Abucos	2,7	derecha	21-abr-87
H16	Medina-Los Abucos	3,3	derecha	21-abr-87
H17	Medina-Los Abucos	3,8	derecha	21-abr-87

Resultados Analíticos

Tabla A.1.2: Resultados analíticos en los extractos acéticos de suelos

Muestra	Zn(mg/Kg)	Cd(mg/Kg)	Pb(mg/kg)	Cu(mg/Kg)	Ni(mg/kg)	Co(mg/kg)	pH	%M.O.
A03	1.22	0.02	0.40	0.09	0.10	0.00	7.48	0.34
A04	0.69	0.32	0.27	0.00	0.31	0.01	7.77	1.43
A05	0.00	0.05	3.55	0.08	0.27	0.00	7.25	0.34
A06	1047	0.32	47.63	0.16	0.29	0.00	7.27	1.24
A07	0.24	0.07	0.19	0.00	0.47	0.00	8.22	1.30
A08	0.45	0.08	0.78	0.05	0.06	0.02	7.00	0.07
A09	2.20	0.91	0.41	0.12	0.18	0.00	9.09	1.14
A10	0.11	0.00	0.20	0.00	0.33	0.00	8.58	1.40
A11	0.29	0.90	0.65	0.11	0.40	0.00	8.64	1.55
A12	0.31	0.40	0.49	0.12	0.44	0.00	8.51	0.64
A13	0.00	0.61	1.06	0.29	0.29	0.00	7.88	1.84
A14	6.34	0.89	0.44	0.14	0.25	0.00	8.71	1.00
A15	0.11	0.13	0.02	0.01	0.22	0.02	8.20	0.80
A16	0.33	0.00	0.12	0.00	0.26	0.01	6.90	0.51
A17	1.91	0.14	0.24	0.10	0.39	0.05	7.10	1.18
A18	0.34	0.01	0.75	0.05	0.03	0.00	8.16	0.80
A19	0.18	0.06	0.02	0.04	0.06	0.00	8.00	1.75
A20	0.52	0.13	0.01	0.00	0.06	0.00	8.55	0.28
B03	0.37	0.05	5.77	0.14	0.17	0.01	6.31	1.12
B04	0.93	0.00	0.34	0.00	0.15	0.02	7.97	0.89
B05	0.80	0.03	0.45	0.09	0.14	0.00	8.79	1.01
B06	1.48	0.06	2.24	0.23	0.12	0.00	8.30	0.76
B07	1.85	0.26	0.20	0.00	0.34	0.00	8.09	1.79
B08	1.61	0.00	0.34	0.01	0.12	0.01	7.91	2.22
B09	0.99	0.00	0.26	0.00	0.16	0.00	7.55	0.64
B10	1.46	0.10	0.30	0.04	0.37	0.00	8.29	0.69
B11	0.32	0.22	0.12	0.08	0.28	0.00	8.43	1.43
B12	0.23	0.03	0.27	0.00	0.31	0.00	8.44	0.62
B13	0.91	0.26	0.28	0.12	0.29	0.00	6.51	0.64
B14	0.58	0.78	0.27	0.21	0.27	0.00	9.31	1.18
B15	0.27	0.00	0.15	0.11	0.22	0.02	6.05	0.14
B16	0.59	0.04	0.66	0.08	0.48	0.00	8.62	0.72
B17	0.45	0.02	0.47	0.04	0.09	0.00	8.19	1.35
B18	3.06	92.78	0.40	0.20	0.22	0.18	6.96	0.94
B19	1.39	0.00	0.06	0.03	0.08	0.02	7.93	0.38
B20	0.39	0.23	1.81	0.01	0.11	0.00	8.79	2.19
C03	0.73	0.00	0.10	0.03	0.30	0.65	6.63	0.64
C04	0.46	0.28	0.18	0.01	0.18	0.00	7.88	1.00
C05	1.18	0.01	0.36	0.03	0.16	0.00	8.44	1.66
C06	11.64	0.11	2.20	0.23	0.16	0.00	7.87	1.73
C07	0.94	0.00	0.34	0.04	0.28	0.00	8.57	1.93
C08	11.94	0.13	7.17	0.31	0.32	0.00	8.36	1.40

Determinación de metales pesados en suelos de Medina del Campo

Muestra	Zn(mg/Kg)	Cd(mg/Kg)	Pb(mg/kg)	Cu(mg/Kg)	Ni(mg/kg)	Co(mg/kg)	pH	%M.O.
C09	0.13	0.67	0.16	0.04	0.10	0.00	8.78	0.82
C10	0.61	1.14	0.43	0.22	0.10	0.00	8.61	0.25
C11	0.47	0.27	0.18	0.06	0.11	0.00	8.39	0.34
C12	0.42	0.05	0.33	0.08	0.13	0.00	8.39	0.89
C13	0.42	0.05	0.33	0.08	0.15	0.00	8.39	0.89
C14	1.07	0.09	0.63	0.00	0.13	0.00	8.35	2.09
C15	0.07	0.00	0.76	0.00	0.30	0.00	7.64	0.76
C16	0.51	0.16	0.11	0.02	0.37	0.01	8.15	0.76
C17	0.29	0.02	1.13	0.29	0.43	0.00	7.63	0.62
C18	0.31	0.00	0.20	0.04	0.18	0.10	7.36	1.42
C19	0.16	0.13	0.47	0.00	0.23	0.01	8.58	0.77
C20	1.31	0.08	0.08	0.09	0.16	0.00	5.98	0.13
D03	0.74	0.02	0.39	0.08	0.32	0.00	7.02	0.51
D04	0.76	10.72	0.09	0.12	0.41	0.00	7.63	0.38
D05	2.07	0.16	5.04	0.17	0.44	0.00	7.51	0.94
D06	0.36	0.07	0.11	0.06	0.14	0.00	7.23	1.23
D07	5.38	0.07	1.28	0.19	0.03	0.00	9.21	2.54
D08	1.57	0.62	2.22	0.99	0.67	0.00	8.45	0.63
D09	11.71	1940	1.12	0.25	0.73	0.29	9.07	0.94
D10	0.13	0.07	0.54	0.17	0.16	0.00	8.96	1.37
D11	3.56	0.03	1.58	0.11	0.10	0.00	7.12	0.21
D12	2.48	0.07	0.67	0.22	0.24	0.01	6.77	1.59
D13	0.62	0.19	0.16	0.17	0.23	0.00	6.11	0.64
D14	1.31	2.14	0.87	0.00	0.19	0.00	9.09	0.38
D15	0.59	0.01	0.45	0.05	0.14	0.00	8.06	1.22
D16	0.68	0.00	0.04	0.06	0.13	0.00	7.12	1.01
D17	0.15	0.27	0.11	0.00	0.57	0.00	8.39	0.76
D18	0.30	0.02	0.09	0.01	0.19	0.00	6.15	0.21
D19	0.47	0.00	0.06	0.07	0.11	0.00	6.53	0.21
D20	0.50	0.13	0.35	0.23	0.24	0.00	6.18	0.70
E03	2.14	0.01	0.43	0.08	0.32	0.00	7.93	1.10
E04	0.59	0.03	0.13	0.10	0.36	0.00	8.24	0.94
E05	1.23	46.19	0.75	0.13	0.39	0.01	8.60	2.12
E06	3.36	0.03	1.71	0.22	0.27	0.00	8.29	2.19
E09	44.63	0.13	21.24	0.46	0.44	0.00	7.28	5.21
E10	7.17	1.43	3.22	0.58	0.03	0.00	9.14	2.05
E11	22.74	0.30	48.77	0.36	0.07	0.00	7.81	2.17
E12	0.00	0.26	0.31	0.00	0.10	0.00	8.82	1.91
E13	0.68	0.04	0.58	0.08	0.22	0.02	8.78	0.13
E14	0.29	0.01	0.17	0.08	0.13	0.00	8.51	0.12
E15	5.00	0.36	0.36	0.33	0.09	0.00	6.73	0.14
E16	3.17	0.16	20.88	1.70	0.15	0.01	6.88	1.80
E17	0.54	0.00	0.09	0.00	0.27	0.00	8.04	1.43
E18	0.75	0.25	0.14	0.00	0.22	0.01	8.40	1.50
E19	0.94	0.02	0.38	0.04	0.00	0.00	8.16	0.55
E20	0.08	0.13	0.41	0.18	0.08	0.00	7.96	1.27
F03	0.71	0.21	0.10	0.07	0.32	0.00	6.89	1.60
F04	8.78	0.61	26.32	6.99	0.45	0.01	7.44	1.80

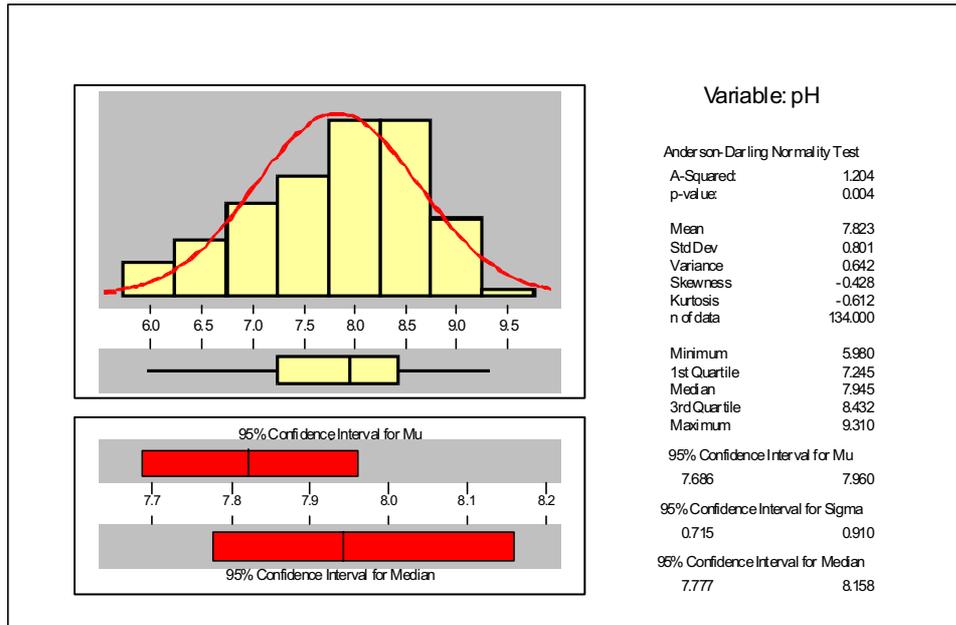
Determinación de metales pesados en suelos de Medina del Campo

Muestra	Zn(mg/Kg)	Cd(mg/Kg)	Pb(mg/kg)	Cu(mg/Kg)	Ni(mg/kg)	Co(mg/kg)	pH	%M.O.
F05	0.84	0.00	0.54	0.14	0.27	0.00	7.26	0.51
F06	1.79	0.21	3.31	0.27	0.25	0.00	7.53	0.89
F09	0.85	0.05	0.34	0.12	0.21	0.00	8.23	1.59
F10	3.88	0.04	0.66	0.09	0.42	0.00	9.10	1.39
F11	0.76	0.10	0.21	0.11	0.52	0.00	6.98	0.67
F12	2.97	0.05	0.31	0.19	0.36	0.01	7.38	1.13
F13	1.33	0.07	0.73	0.22	0.43	0.00	6.92	0.67
F14	0.13	0.25	0.50	0.19	0.38	0.00	6.36	1.37
F15	0.36	0.22	1.86	0.39	0.40	0.00	7.90	1.06
F16	0.22	0.01	0.09	0.11	0.52	0.00	6.99	0.55
F17	2.84	0.08	0.05	0.07	0.69	0.00	6.62	1.18
F18**	0.40	0.02	0.19	0.00	0.24	0.02	8.31	1.43
F19	0.60	0.00	0.36	0.00	0.20	0.01	8.60	1.81
F20	0.00	0.10	0.10	0.06	0.19	0.00	8.54	1.14
G03	0.88	0.00	1.55	0.24	0.16	0.00	7.96	1.05
G04	2.97	0.15	0.11	0.00	0.18	0.03	7.57	0.63
G05	0.05	0.02	0.25	0.05	0.23	0.00	7.70	0.61
G06	0.92	0.57	0.16	0.10	0.27	0.00	7.97	0.77
G07	4.58	0.05	0.46	0.13	0.33	0.01	7.96	1.93
G08	0.74	0.30	0.25	0.03	0.28	0.00	8.76	1.27
G09	1.18	0.03	0.28	0.19	0.25	0.00	7.66	1.23
G10	1.59	0.02	0.53	0.01	0.23	0.02	8.44	1.28
G11	0.00	0.00	0.51	1.16	0.11	0.01	6.50	0.98
G12	0.92	0.21	0.24	0.05	0.35	0.01	7.81	0.28
G13	1.39	2.68	0.23	0.00	0.04	0.00	7.82	1.80
G14	0.09	0.01	0.15	0.12	0.23	0.00	7.69	0.00
G15	2.61	0.08	0.24	0.00	0.33	0.00	8.72	0.42
G16	0.35	0.08	1.24	0.04	0.48	0.01	8.12	1.68
G17	0.31	0.00	0.10	0.07	0.39	0.00	6.33	0.48
H03	1.08	0.08	0.17	0.05	0.17	0.00	6.64	1.50
H04	0.00	0.15	0.40	0.08	0.05	0.00	7.53	1.87
H05	1.40	0.02	2.60	0.03	0.30	0.00	7.56	2.43
H06	0.56	0.01	0.32	0.10	0.27	0.00	7.56	0.77
H07	4.15	0.03	0.40	0.24	0.26	0.00	7.86	1.05
H08	1.12	0.11	0.40	0.01	0.20	0.00	8.27	2.76
H09	0.42	0.02	0.45	0.10	0.13	0.00	6.11	0.38
H10	0.65	0.00	0.35	0.02	0.03	0.00	7.23	0.55
H11	1.18	0.04	0.54	0.99	0.14	0.00	8.17	3.63
H12	0.95	0.13	0.24	0.00	0.30	0.01	8.28	1.40
H13	3.74	0.01	1.16	0.13	0.26	0.00	8.17	1.65
H14	0.00	0.27	0.63	0.27	0.14	0.00	7.06	1.10
H15	0.28	0.00	0.21	0.01	0.16	0.00	7.17	0.55
H16	0.66	0.06	0.22	0.00	0.18	0.00	9.07	0.89
H17	0.59	0.02	0.45	0.02	0.25	0.00	7.67	1.56

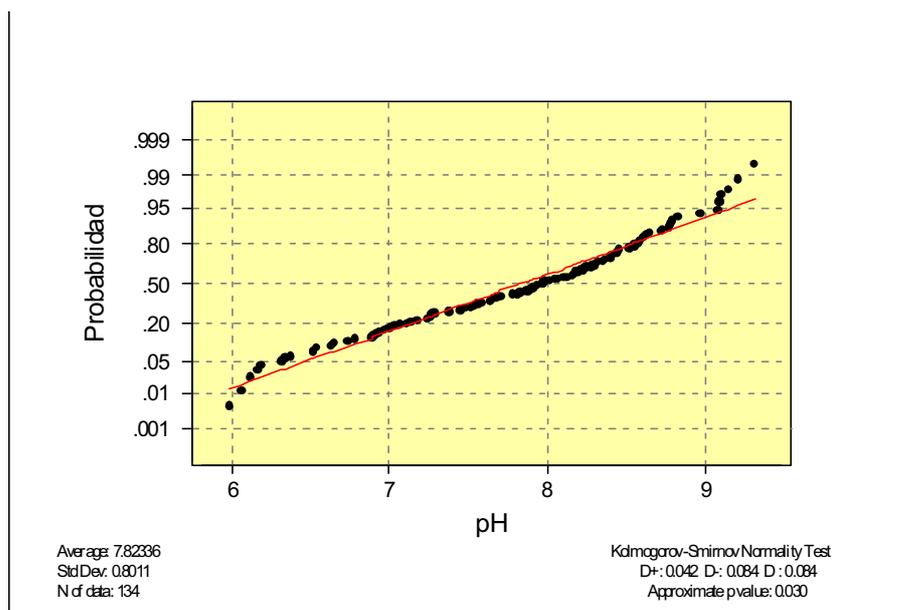
Histogramas de distribución, box-plot y diagramas de normalidad de las variables

Variable: pH

*Fig. A.1.1. Histograma de distribución : pH*

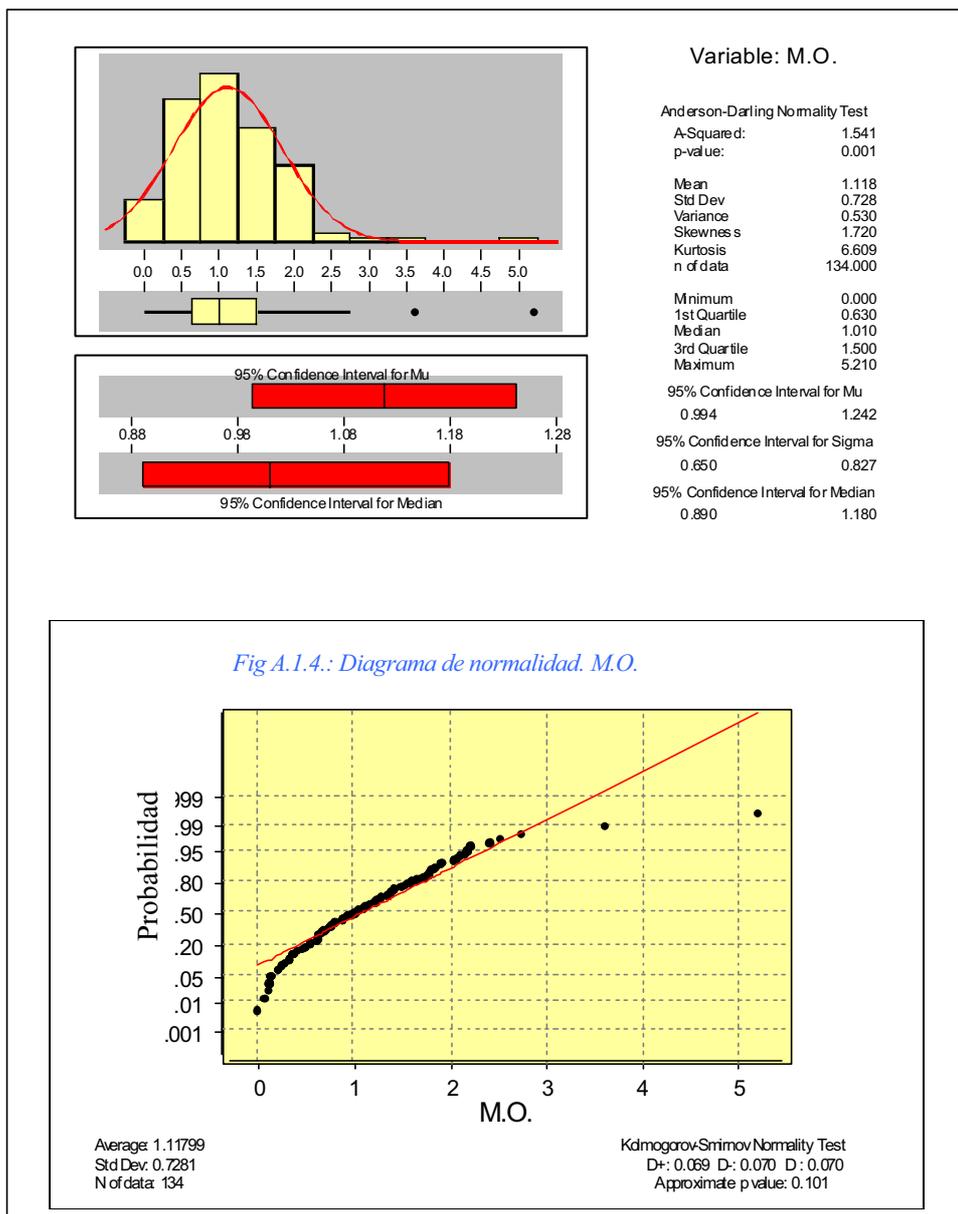


*Fig. A.1.2: Diagrama de normalidad: pH*



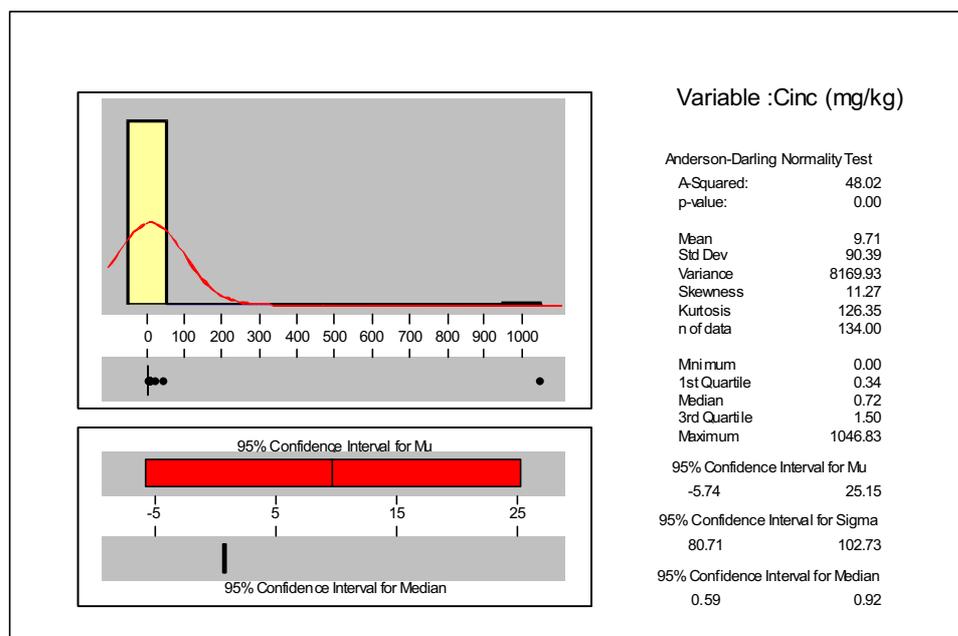
**Variable: Materia Orgánica**

*Fig. A.1.3: Histograma de distribución : Materia orgánica*



Variable: Cinc

*Fig. A.1.5: Histograma de distribución: Cinc*



*Fig. A.1.6: Histograma de distribución: log Zn*

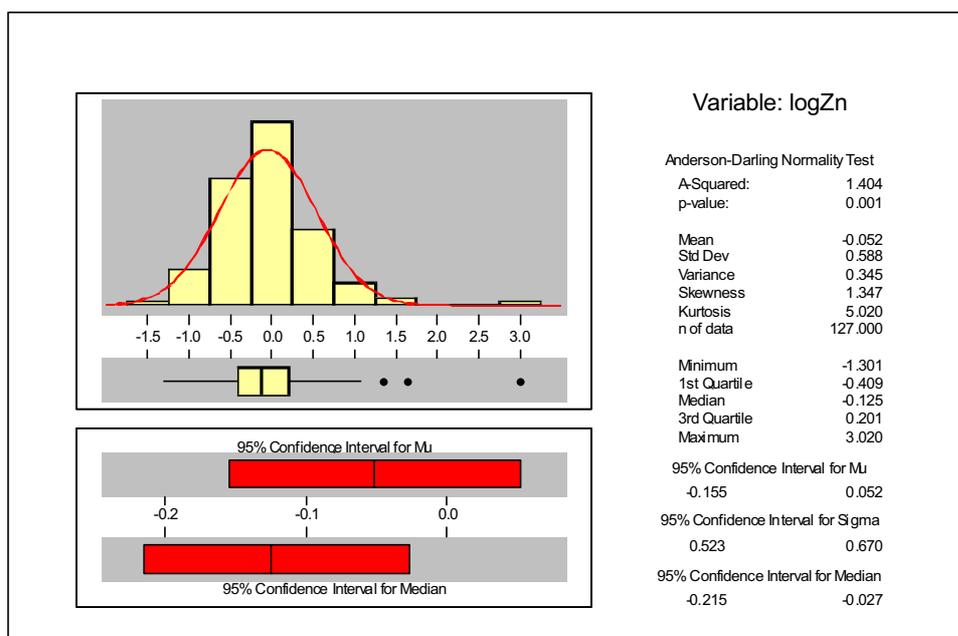
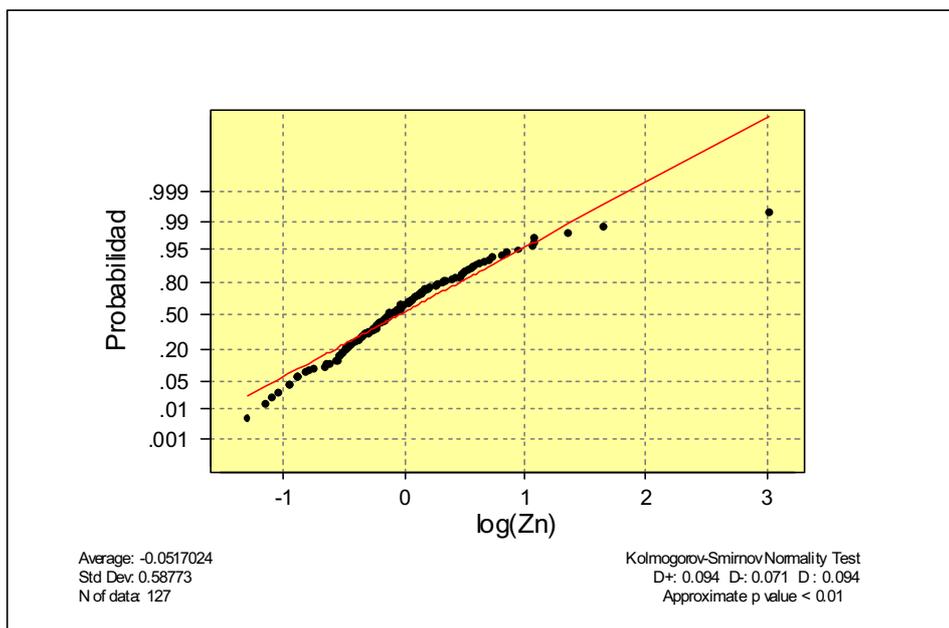


Fig. A.1.7: Diagrama de normalidad: log Zn



Variable: Cadmio

Fig. A.1.8: Histograma de distribución: Cd

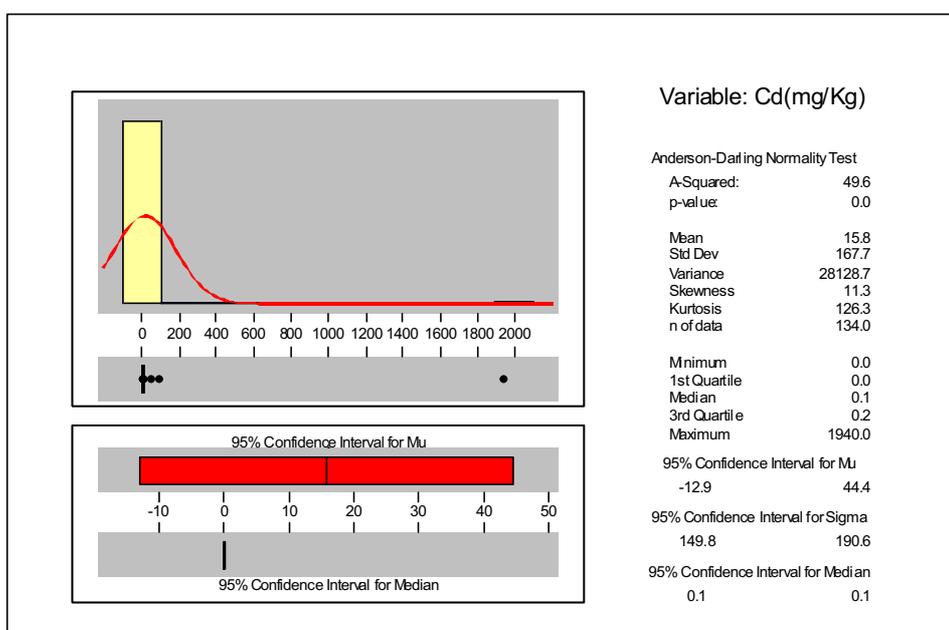


Fig. A.1.9: Histograma de distribución: log Cd

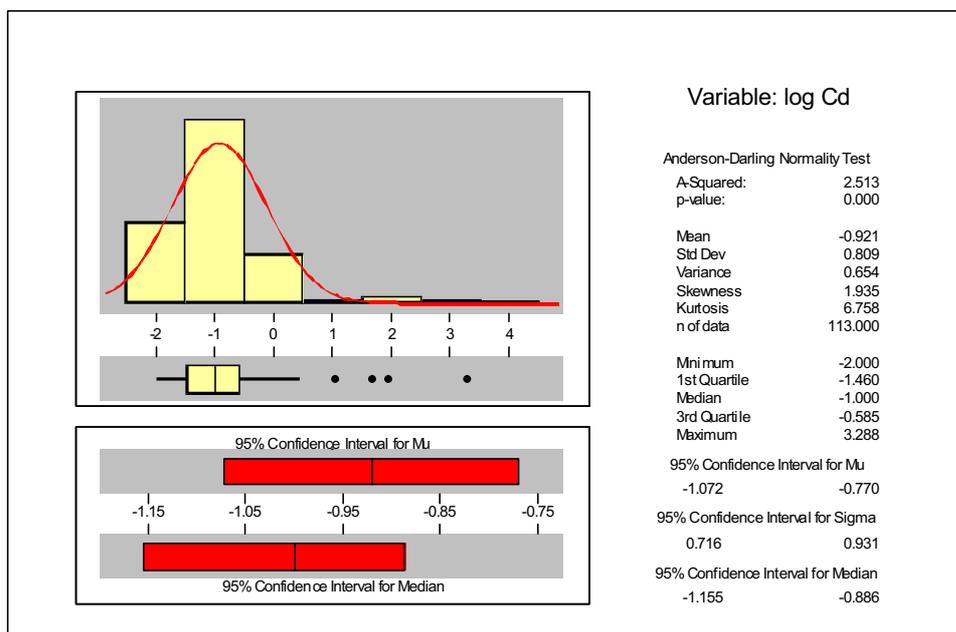
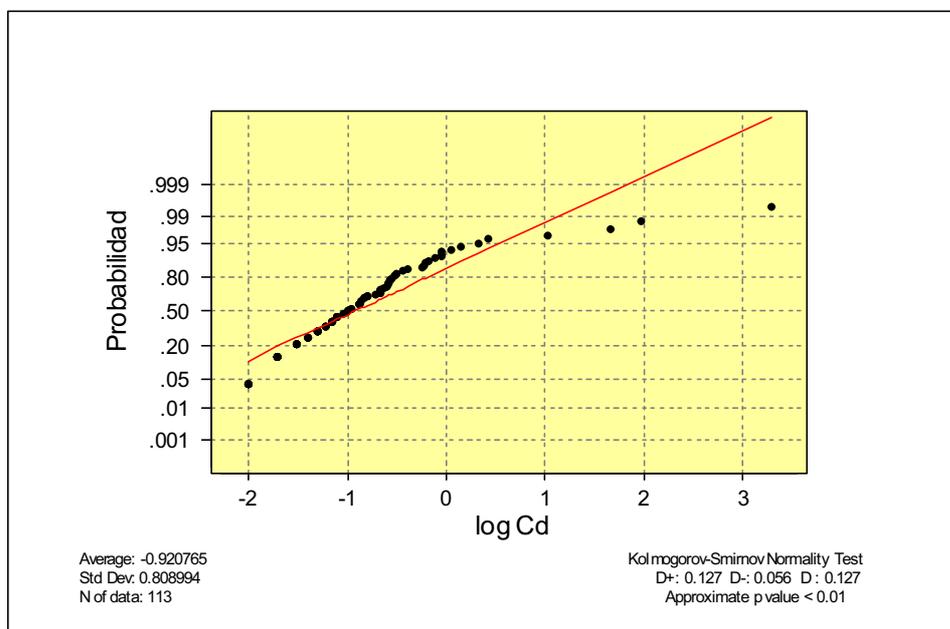
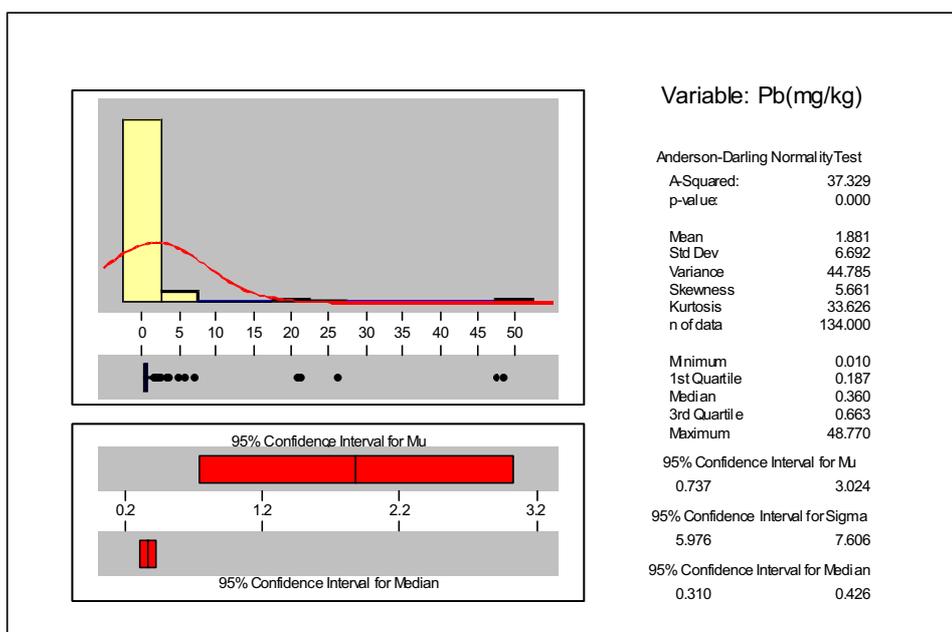


Fig. A.1.10: Diagrama de normalidad: log Cd

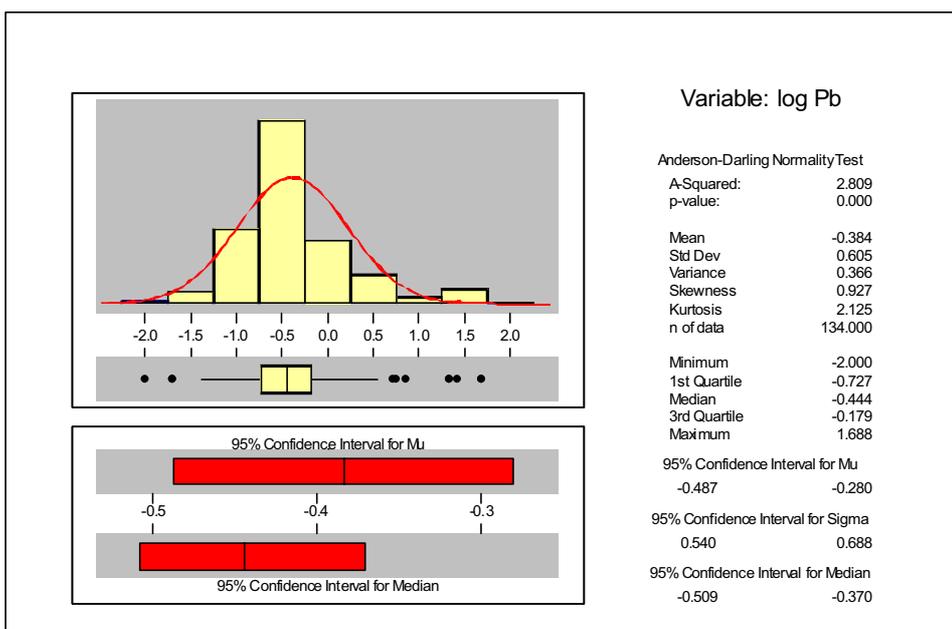


Variable: Plomo

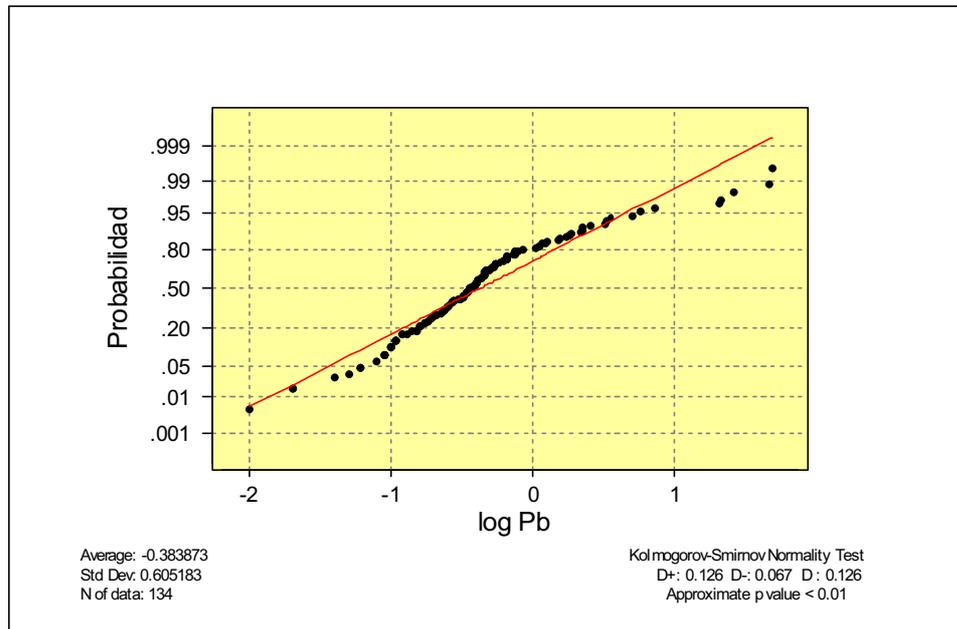
*Fig. A.1.11: Histograma de distribución: Pb*



*Fig. A.1.12: Histograma de distribución: log Pb*



*Fig. A.1.13: Diagrama de normalidad: log Pb*



Variable: Cobre

*Fig. 4.1.14: Histograma de distribución: Cu*

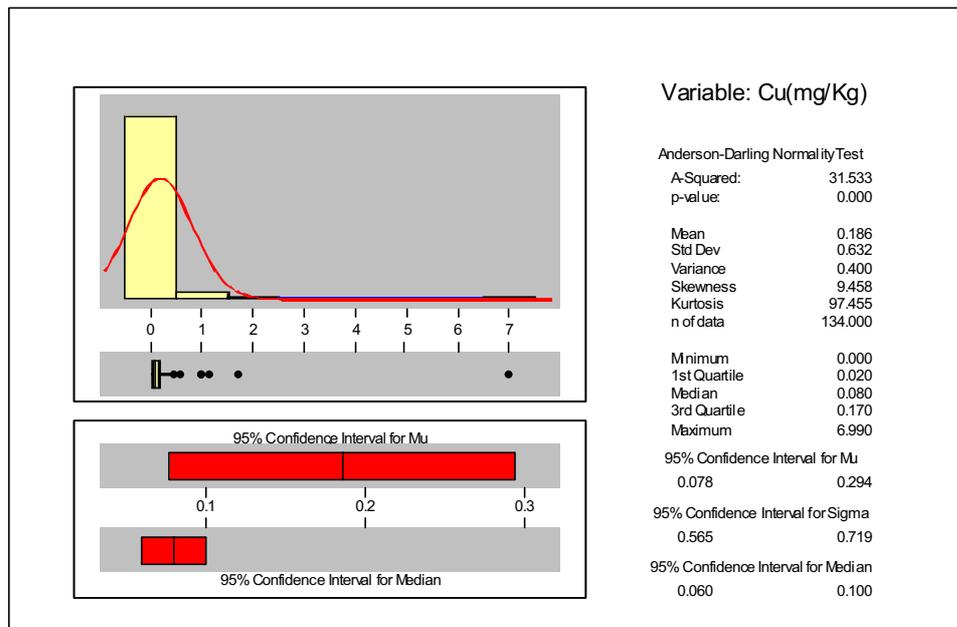


Fig. A.1.15: Histograma de distribución: log Cu

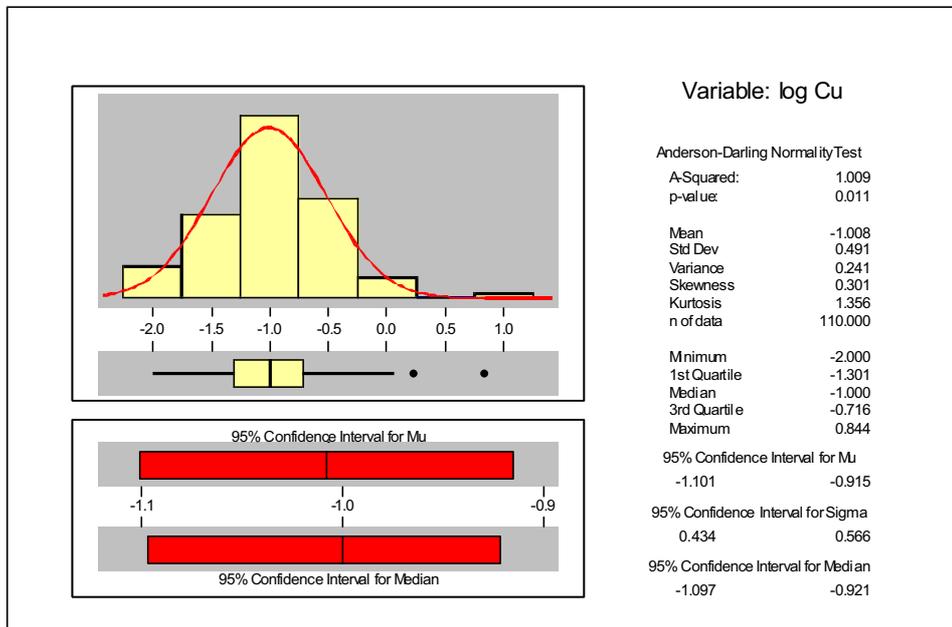
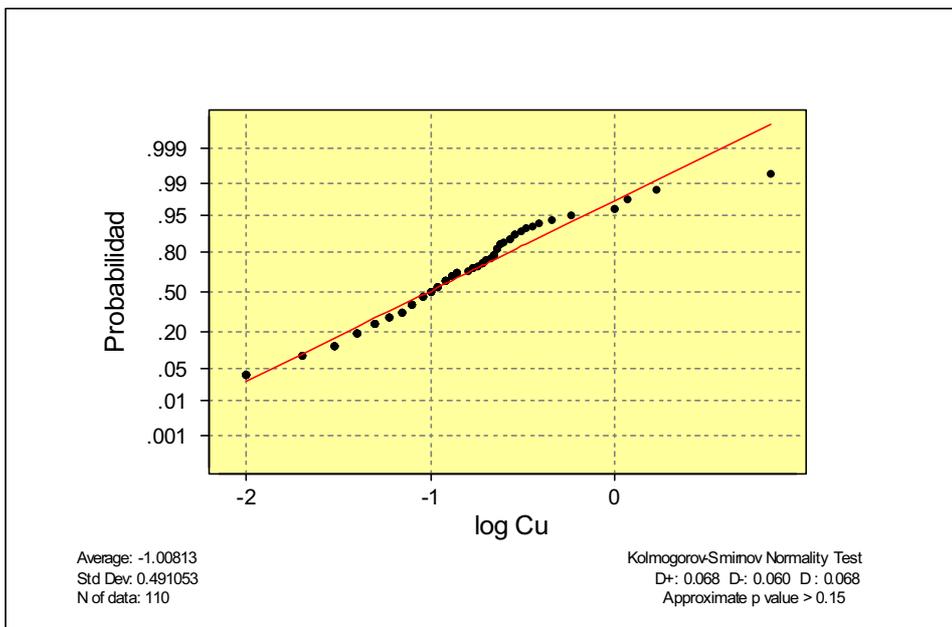


Fig. A.1.16: Diagrama de normalidad: log Cu



Variable: Níquel

Fig. A.1.17: Histograma de distribución: Ni

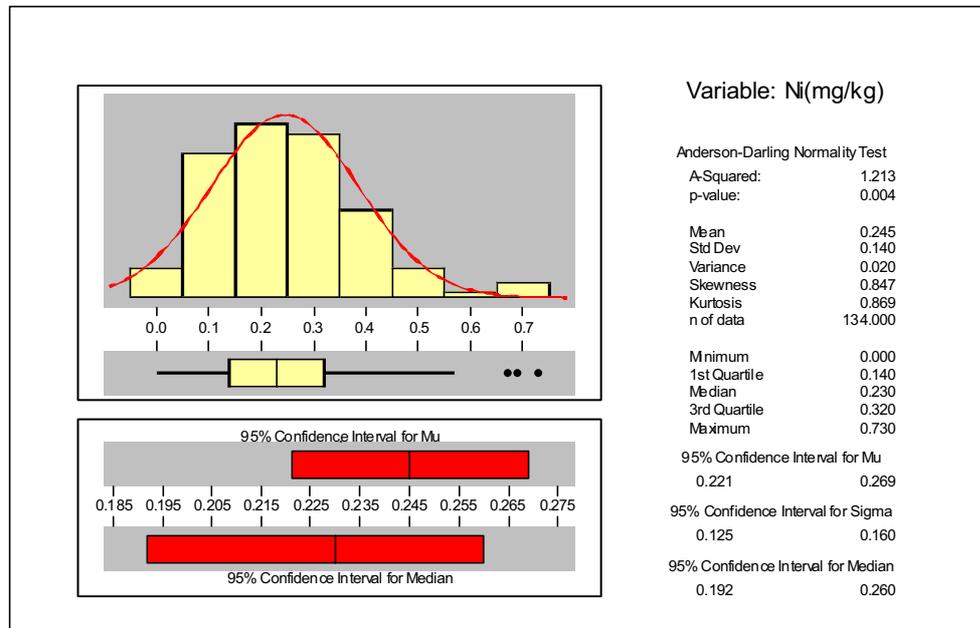
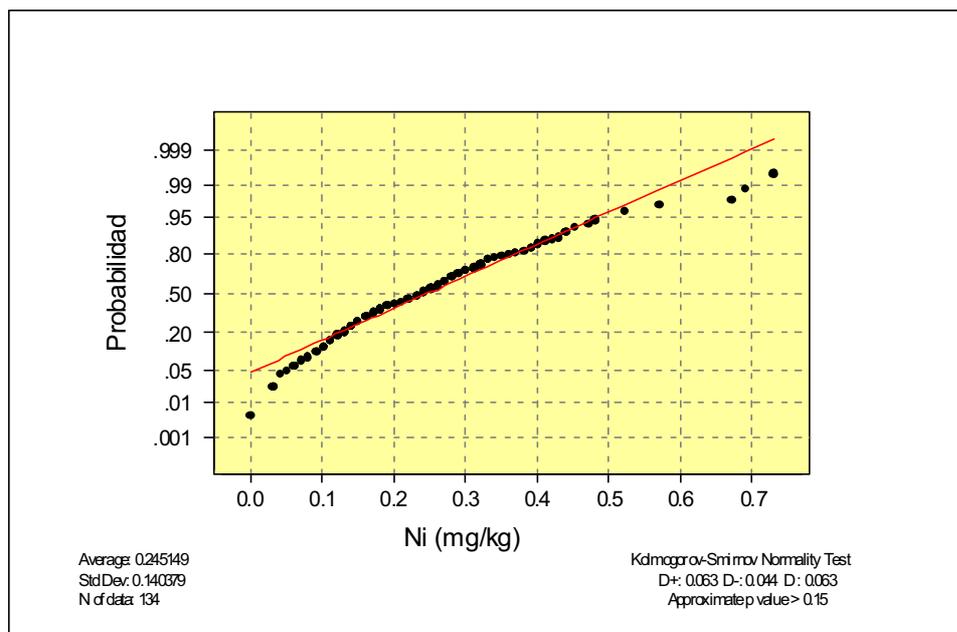
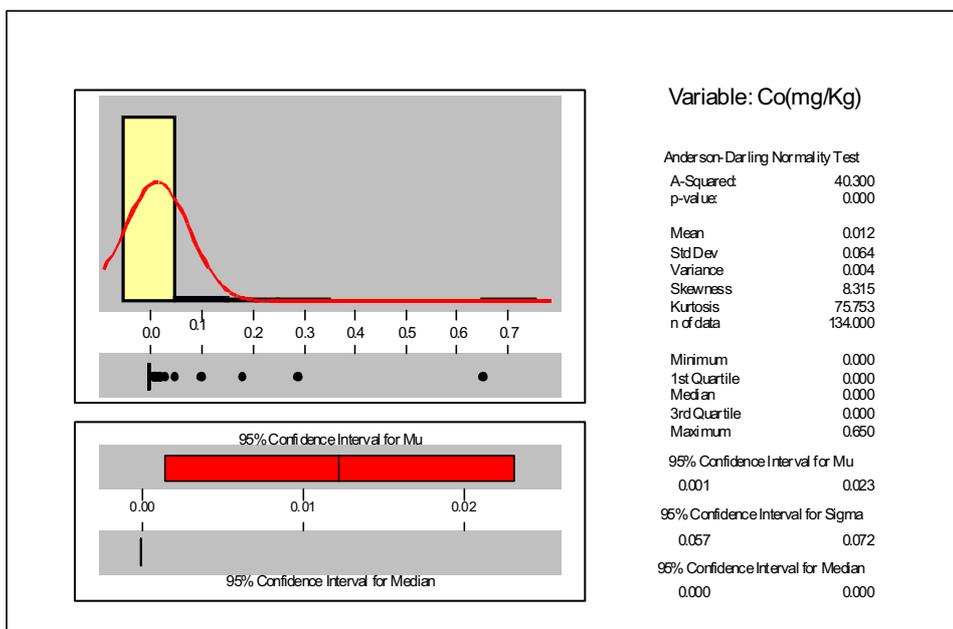


Fig. A.1.18: Diagrama de normalidad: Ni

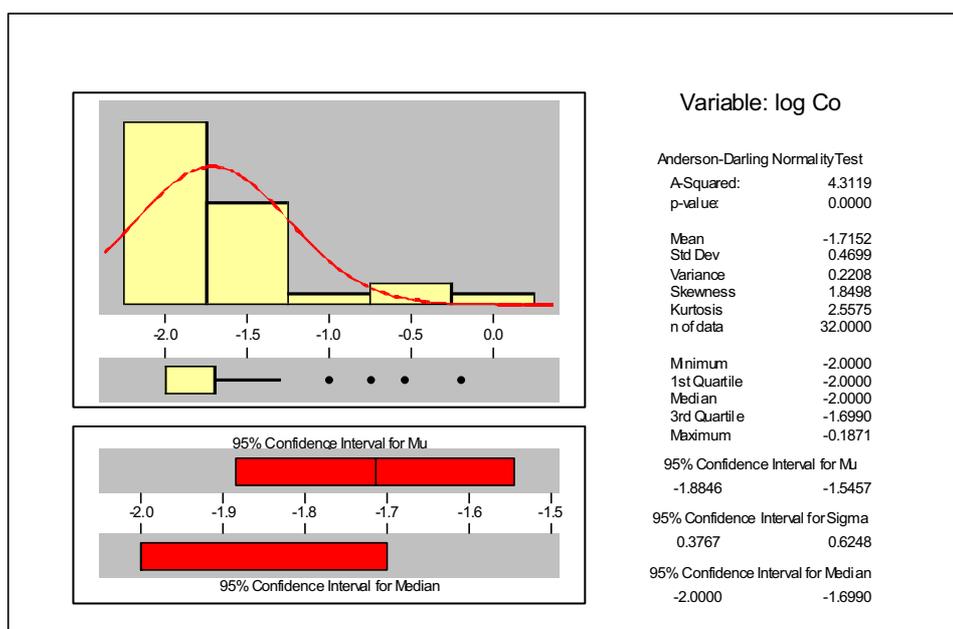


Variable: Cobalto

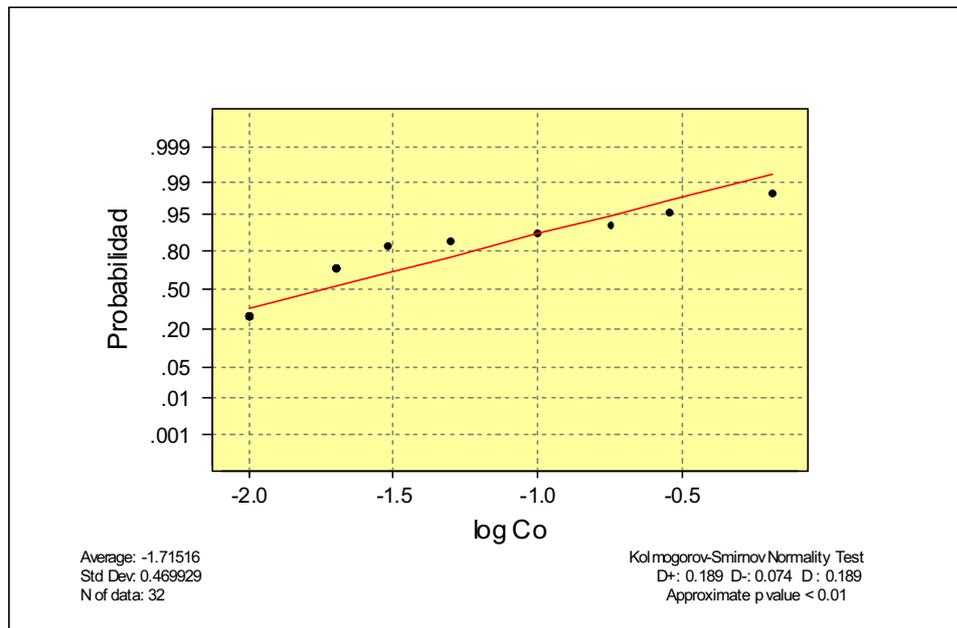
*Fig. A.1.19: Histograma de distribución: Co*



*Fig. A.1.20: Histograma de distribución: log Co*



*Fig. A.1.21: Diagrama de normalidad: log Co*



ACP todas las variables: Valores de los componentes principales

Tabla A.1.3: ACP todas las variables. Valores de los CPs, antes y después de la rotación

Muestra	CP1	CP2	CP3	CP4	CP1 rot.	CP2 rot.	CP3rot.	CP4 rot.
A03	0,555	0,479	0,821	0,376	-0,946	-0,179	-0,584	0,294
A04	0,015	-0,110	0,355	0,565	-0,092	0,223	-0,568	0,276
A05	0,158	0,098	0,894	0,160	-0,729	0,261	-0,274	0,432
A06	-6,180	3,471	5,566	3,570	-0,519	0,043	-1,444	9,572
A07	-0,195	-0,681	-0,036	0,826	0,533	0,590	-0,740	0,081
A08	0,592	0,373	0,774	0,270	-0,932	-0,106	-0,500	0,178
A09	0,046	-0,095	-0,545	1,707	0,845	-0,221	-1,567	0,066
A10	-0,068	-0,384	-0,378	1,311	0,760	0,141	-1,189	0,035
A11	-0,213	-0,525	-0,362	1,249	0,852	0,298	-1,092	0,083
A12	0,161	-0,598	0,173	0,997	0,199	0,544	-1,035	0,004
A13	-0,115	0,040	-0,030	0,783	0,282	-0,062	-0,685	0,276
A14	0,348	0,015	0,039	1,370	0,128	-0,103	-1,400	0,110
A15	0,683	0,138	0,499	1,046	-0,517	-0,056	-1,246	0,074
A16	0,895	0,338	1,282	0,070	-1,520	0,103	-0,463	0,164
A17	0,626	-0,045	1,373	0,074	-1,331	0,524	-0,405	0,269
A18	1,130	0,990	0,779	1,159	-1,172	-0,770	-1,479	0,231
A19	0,972	1,066	0,657	1,114	-1,024	-0,865	-1,367	0,299
A20	1,620	1,052	1,192	1,301	-1,733	-0,730	-1,812	0,149
B03	-0,163	0,591	1,014	-0,592	-0,959	-0,051	0,558	0,721
B04	0,265	0,132	0,251	0,591	-0,215	-0,075	-0,656	0,133
B05	0,120	0,081	-0,330	1,189	0,463	-0,277	-1,118	0,061
B06	0,029	0,190	-0,079	0,822	0,207	-0,241	-0,758	0,209
B07	-0,326	-0,371	-0,457	0,741	0,813	0,158	-0,561	0,045
B08	-0,302	0,142	-0,721	0,927	0,907	-0,423	-0,690	0,120
B09	0,247	0,086	-0,003	0,473	-0,037	-0,134	-0,521	-0,034
B10	0,022	-0,538	-0,196	0,768	0,473	0,364	-0,739	-0,124
B11	-0,094	-0,269	-0,537	1,027	0,786	-0,013	-0,895	-0,058
B12	0,251	-0,322	-0,149	0,951	0,299	0,149	-0,981	-0,143
B13	0,341	0,069	0,703	-0,413	-0,837	0,200	0,211	0,045
B14	0,167	-0,201	-0,486	1,517	0,711	-0,111	-1,443	-0,076
B15	0,882	0,430	1,473	-0,770	-1,897	0,136	0,313	0,099
B16	0,448	-0,413	0,437	0,799	-0,258	0,454	-0,962	-0,048
B17	0,751	0,743	0,286	0,992	-0,573	-0,695	-1,164	0,117
B18	0,829	-0,606	2,165	-0,162	-1,943	1,338	-0,355	0,279
B19	1,376	0,857	1,155	0,658	-1,684	-0,510	-1,137	0,079
B20	0,713	0,939	0,242	1,454	-0,450	-0,901	-1,567	0,306
C03	0,261	-3,675	4,086	-1,098	-2,465	5,013	0,368	0,365
C04	0,162	0,126	0,030	0,290	-0,071	-0,136	-0,322	0,014
C05	-0,158	0,060	-0,634	0,836	0,758	-0,331	-0,667	0,008
C06	-0,420	0,186	-0,416	0,427	0,608	-0,295	-0,206	0,259
C07	-0,440	-0,354	-0,945	0,920	1,277	-0,054	-0,647	-0,078
C08	-0,857	-0,228	-0,426	0,643	1,030	0,127	-0,280	0,476
C09	0,112	-0,010	-0,819	1,176	0,847	-0,401	-1,067	-0,227

Determinación de metales pesados en suelos de Medina del Campo

Muestra	CP1	CP2	CP3	CP4	CP1 rot.	CP2 rot.	CP3rot.	CP4 rot.
C10	0,208	-0,019	-0,568	0,920	0,543	-0,291	-0,883	-0,231
C11	0,332	0,035	-0,453	0,857	0,357	-0,306	-0,874	-0,257
C12	0,167	0,050	-0,598	0,903	0,566	-0,358	-0,846	-0,196
C13	0,278	0,109	-0,423	0,864	0,348	-0,352	-0,859	-0,173
C14	0,023	0,285	-0,622	1,268	0,700	-0,571	-1,120	0,071
C15	0,482	0,054	0,388	0,166	-0,530	0,037	-0,351	-0,086
C16	0,538	-0,159	0,356	0,418	-0,416	0,195	-0,616	-0,158
C17	0,523	-0,039	0,870	-0,184	-0,974	0,331	-0,086	0,018
C18	0,729	0,095	1,085	0,061	-1,220	0,261	-0,396	0,090
C19	1,002	0,392	0,609	0,801	-0,911	-0,275	-1,123	-0,070
C20	1,481	1,110	1,963	-1,039	-2,847	-0,343	0,356	0,101
D03	0,160	-0,086	0,581	-0,798	-0,704	0,330	0,634	-0,038
D04	0,082	-0,481	0,366	-0,474	-0,313	0,591	0,354	-0,157
D05	-0,509	-0,400	0,218	-0,442	0,120	0,543	0,547	0,232
D06	-0,001	0,217	-0,206	-0,238	0,032	-0,272	0,252	-0,088
D07	-0,616	0,207	-1,661	1,409	1,884	-0,850	-0,947	-0,005
D08	-0,934	-1,318	-0,315	-0,405	1,003	1,200	0,650	-0,062
D09	-1,497	-8,774	2,516	1,539	1,716	9,061	-1,652	-0,375
D10	-0,323	-0,258	-1,345	1,068	1,517	-0,332	-0,785	-0,303
D11	0,209	0,221	-0,084	-0,222	-0,174	-0,255	0,154	-0,172
D12	-0,287	-0,011	-0,307	-0,507	0,258	-0,057	0,598	-0,082
D13	0,220	0,161	0,371	-1,055	-0,716	0,022	0,885	-0,167
D14	0,399	-0,112	-0,565	1,072	0,496	-0,242	-1,097	-0,364
D15	0,350	0,325	-0,309	0,458	0,061	-0,491	-0,503	-0,187
D16	0,636	0,576	0,362	-0,241	-0,843	-0,447	0,008	-0,123
D17	0,423	-0,612	0,340	0,148	-0,291	0,621	-0,350	-0,313
D18	1,109	0,743	1,310	-1,060	-2,065	-0,234	0,537	-0,111
D19	1,333	1,035	1,375	-0,790	-2,246	-0,512	0,220	-0,067
D20	1,062	0,859	1,541	-1,208	-2,277	-0,227	0,679	0,051
E03	-0,100	-0,212	-0,112	-0,325	0,110	0,170	0,334	-0,144
E04	-0,119	-0,432	-0,283	-0,146	0,349	0,290	0,175	-0,255
E05	-0,686	-0,733	-0,903	0,285	1,320	0,365	0,005	-0,170
E06	-0,701	-0,198	-1,016	0,197	1,248	-0,155	0,133	-0,048
E09	-3,416	0,147	-1,293	0,018	2,865	-0,164	1,287	1,864
E10	-0,856	0,140	-1,792	1,018	2,032	-0,795	-0,493	-0,020
E11	-3,643	1,568	0,066	0,701	1,805	-0,852	0,699	3,428
E12	-0,267	-0,003	-1,556	0,979	1,549	-0,654	-0,688	-0,385
E13	0,331	-0,319	-0,494	0,524	0,394	0,005	-0,581	-0,487
E14	0,580	0,121	-0,352	0,411	0,003	-0,360	-0,547	-0,463
E15	0,647	0,616	0,507	-0,901	-1,138	-0,398	0,610	-0,203
E16	-1,690	1,197	0,700	-1,227	-0,183	-0,470	1,743	1,730
E17	0,414	0,168	-0,124	0,090	-0,166	-0,268	-0,207	-0,283
E18	0,586	0,321	-0,041	0,355	-0,295	-0,407	-0,512	-0,245
E19	1,213	1,042	0,410	0,270	-1,196	-0,950	-0,644	-0,224
E20	0,988	1,017	0,470	0,029	-1,168	-0,859	-0,349	-0,097
F03	-0,239	-0,052	-0,024	-1,203	-0,147	0,120	1,203	-0,154

Determinación de metales pesados en suelos de Medina del Campo

Muestra	CP1	CP2	CP3	CP4	CP1 rot.	CP2 rot.	CP3rot.	CP4 rot.
F04	-5,046	0,567	0,723	-4,373	1,059	0,732	5,801	3,183
F05	0,045	-0,105	0,023	-0,978	-0,271	0,136	0,888	-0,300
F06	-0,329	-0,027	-0,252	-0,720	0,191	-0,005	0,805	-0,081
F09	-0,404	-0,238	-1,233	0,071	1,215	-0,250	0,164	-0,424
F10	-0,565	-0,899	-1,396	0,473	1,705	0,279	-0,181	-0,533
F11	-0,302	-0,859	-0,283	-1,158	0,301	0,739	1,156	-0,525
F12	-0,281	-0,513	-0,508	-0,720	0,478	0,314	0,780	-0,426
F13	-0,072	-0,422	-0,002	-1,193	-0,160	0,434	1,111	-0,396
F14	-0,084	-0,089	0,095	-1,453	-0,379	0,190	1,370	-0,279
F15	-0,105	-0,270	-0,204	-0,569	0,131	0,193	0,568	-0,269
F16	0,356	-0,398	0,552	-1,274	-0,838	0,585	0,994	-0,427
F17	0,132	-0,664	0,749	-1,623	-0,876	0,954	1,364	-0,342
F18	0,588	0,271	-0,032	0,034	-0,375	-0,345	-0,217	-0,339
F19	0,583	0,481	-0,218	0,310	-0,219	-0,622	-0,444	-0,290
F20	0,963	0,632	0,221	0,134	-0,843	-0,621	-0,440	-0,324
G03	-0,143	0,195	-0,440	-0,664	0,179	-0,312	0,717	-0,222
G04	0,163	-0,044	-0,097	-0,862	-0,237	0,008	0,753	-0,399
G05	0,095	-0,054	-0,308	-0,812	-0,027	-0,064	0,746	-0,451
G06	-0,030	-0,214	-0,509	-0,641	0,278	0,006	0,638	-0,482
G07	-0,595	-0,404	-1,043	-0,505	1,077	0,029	0,741	-0,387
G08	-0,285	-0,442	-1,237	0,084	1,206	-0,089	0,099	-0,583
G09	-0,286	-0,199	-0,849	-0,697	0,654	-0,111	0,808	-0,483
G10	-0,235	-0,365	-1,132	-0,018	1,055	-0,116	0,172	-0,562
G11	-0,397	0,359	-0,297	-1,866	-0,139	-0,313	1,924	-0,198
G12	0,139	-0,494	-0,366	-0,717	0,130	0,294	0,622	-0,650
G13	0,009	0,418	-1,054	-0,167	0,613	-0,813	0,266	-0,452
G14	0,550	0,036	-0,045	-0,775	-0,494	-0,103	0,537	-0,603
G15	0,442	-0,258	-0,404	-0,061	0,095	-0,005	-0,077	-0,643
G16	-0,052	-0,403	-0,340	-0,511	0,250	0,244	0,499	-0,413
G17	0,689	0,168	0,904	-1,848	-1,584	0,202	1,417	-0,421
H03	-0,076	0,380	-0,159	-1,677	-0,380	-0,329	1,626	-0,305
H04	-0,166	0,517	-0,802	-0,877	0,317	-0,741	0,974	-0,332
H05	-0,725	-0,054	-0,904	-0,953	0,841	-0,187	1,213	-0,203
H06	-0,061	-0,172	-0,459	-1,155	0,114	0,014	1,126	-0,545
H07	-0,224	-0,175	-0,717	-0,927	0,456	-0,077	0,992	-0,507
H08	-0,685	-0,067	-1,685	-0,217	1,586	-0,541	0,578	-0,467
H09	0,240	0,361	0,039	-1,952	-0,771	-0,265	1,754	-0,505
H10	0,309	0,459	-0,550	-0,987	-0,153	-0,650	0,886	-0,593
H11	-1,289	0,200	-2,021	-0,575	2,014	-0,816	1,166	-0,196
H12	-0,151	-0,351	-1,023	-0,420	0,817	-0,080	0,509	-0,660
H13	-0,263	-0,096	-1,061	-0,464	0,831	-0,305	0,607	-0,517
H14	0,175	0,433	-0,343	-1,278	-0,297	-0,507	1,185	-0,467
H15	0,587	0,399	-0,038	-1,176	-0,720	-0,414	0,920	-0,593
H16	0,538	0,186	-0,730	0,129	0,212	-0,561	-0,234	-0,678
H17	0,383	0,355	-0,225	-0,849	-0,370	-0,436	0,699	-0,478

ACP metales pesados: Valores de los componentes principales

*Tabla A.1.4: ACP solo metales pesados. Valores de los CPs, antes y después de la rotación*

Muestra	CP1	CP2	CP3	CP1rot.	CP2rot.	CP3rot.
A03	-0.31402	0.50512	0.32452	-0.0679	0.45506	0.49738
A04	-0.21429	-0.10557	-0.02673	-0.2166	-0.08563	0.05942
A05	0.04655	0.07558	-0.0162	0.0446	0.0743	-0.02508
A06	8.6449	1.3076	5.99409	10.4844	-0.34402	1.52689
A07	-0.10723	-0.50004	-0.39955	-0.3386	-0.41067	-0.37131
A08	-0.336	0.47834	0.54165	0.0039	0.39024	0.69484
A09	-0.23636	0.30235	0.1127	-0.1193	0.29031	0.24792
A10	-0.21098	-0.10785	-0.08774	-0.2407	-0.07686	0.00389
A11	-0.06992	-0.31531	-0.37058	-0.2675	-0.23702	-0.33752
A12	-0.05266	-0.44957	-0.4389	-0.3004	-0.35724	-0.42385
A13	-0.03616	-0.00189	-0.32996	-0.1768	0.06096	-0.27427
A14	-0.15103	0.09981	-0.04701	-0.1411	0.11575	0.04088
A15	-0.29593	0.06756	0.18906	-0.171	0.04955	0.31012
A16	-0.2614	-0.0227	0.0972	-0.1929	-0.02423	0.20124
A17	-0.10788	-0.59765	-0.1358	-0.2372	-0.55485	-0.1522
A18	-0.354	0.70391	0.49273	-0.0026	0.62162	0.69078
A19	-0.39844	0.61629	0.4432	-0.0758	0.54746	0.6554
A20	-0.41704	0.6356	0.49509	-0.067	0.558	0.71216
B03	0.18023	0.33204	0.1573	0.2745	0.2859	0.10195
B04	-0.32378	0.26606	0.37026	-0.0893	0.21271	0.50941
B05	-0.28341	0.40919	0.22561	-0.0971	0.37725	0.3833
B06	-0.08084	0.44736	0.1136	0.0391	0.42295	0.19786
B07	-0.19569	-0.13514	-0.09976	-0.2361	-0.10236	-0.01736
B08	-0.33649	0.40798	0.38129	-0.0763	0.35069	0.54428
B09	-0.32289	0.35362	0.27964	-0.1162	0.3152	0.44119
B10	-0.14872	-0.22439	-0.21412	-0.2566	-0.17177	-0.15157
B11	-0.21296	0.01921	-0.07591	-0.2198	0.04574	0.03258
B12	-0.22082	-0.04885	-0.04072	-0.2208	-0.02702	0.05782
B13	-0.17032	-0.03215	-0.13354	-0.2142	0.00335	-0.04455
B14	-0.14274	0.02755	-0.2122	-0.2159	0.07469	-0.11816
B15	-0.24163	0.05956	0.10066	-0.1625	0.05464	0.20655
B16	-0.02464	-0.52949	-0.50619	-0.3159	-0.42499	-0.50674
B17	-0.33968	0.54904	0.38245	-0.0593	0.48906	0.56603
B18	-0.13883	-1.39976	0.73995	0.0086	-1.50079	0.52315
B19	-0.37962	0.45058	0.49181	-0.0605	0.3748	0.66699
B20	-0.23286	0.49925	0.37808	0.0269	0.43452	0.50684
C03	-0.20859	-4.67153	2.63151	0.3258	-5.05396	1.77281
C04	-0.31123	0.28391	0.21721	-0.1427	0.25757	0.37142
C05	-0.29997	0.36447	0.24973	-0.1074	0.32994	0.40594
C06	-0.00611	0.36267	0.07578	0.0774	0.34226	0.11904
C07	-0.21297	0.02358	-0.0231	-0.1961	0.04033	0.07966
C08	0.53677	-0.023	-0.32067	0.3336	0.0037	-0.52932
C09	-0.3625	0.52496	0.36895	-0.0888	0.46931	0.56122
C10	-0.24707	0.50208	0.1467	-0.0866	0.48066	0.31001
C11	-0.33839	0.48575	0.31393	-0.0968	0.43948	0.49648

Determinación de metales pesados en suelos de Medina del Campo

Muestra	CP1	CP2	CP3	CP1rot.	CP2rot.	CP3rot.
C12	-0.30354	0.43129	0.24835	-0.102	0.39598	0.41547
C13	-0.2919	0.38681	0.21335	-0.1131	0.35806	0.3733
C14	-0.3152	0.42738	0.35775	-0.0651	0.37276	0.51654
C15	-0.18395	-0.03758	-0.03342	-0.1832	-0.01954	0.04903
C16	-0.17773	-0.26184	-0.17031	-0.2683	-0.2148	-0.10495
C17	0.07164	-0.39326	-0.63437	-0.2677	-0.27365	-0.64471
C18	-0.2932	-0.42734	0.59081	-0.0606	-0.50997	0.59489
C19	-0.25719	0.09201	0.15081	-0.15	0.07821	0.26219
C20	-0.29566	0.35125	0.184	-0.1341	0.32879	0.34431
D03	-0.15952	-0.09572	-0.1646	-0.2269	-0.05398	-0.08549
D04	-0.09419	-0.38598	-0.40659	-0.3145	-0.29826	-0.36785
D05	0.33912	-0.37889	-0.48352	0.0379	-0.30353	-0.6315
D06	-0.32035	0.3953	0.2393	-0.1259	0.36335	0.41022
D07	-0.2238	0.70873	0.36897	0.0596	0.64116	0.52333
D08	0.67048	-1.07916	-1.95907	-0.4091	-0.73966	-2.17662
D09	0.78041	-9.29228	1.36671	0.0184	-9.41517	-0.42138
D10	-0.22388	0.34066	0.07663	-0.1188	0.33376	0.21574
D11	-0.1952	0.51785	0.29852	0.0281	0.4651	0.42223
D12	-0.1204	0.08257	-0.11515	-0.1461	0.10948	-0.03537
D13	-0.20049	0.14314	-0.07544	-0.1916	0.16649	0.04425
D14	-0.25084	0.27334	0.22117	-0.0887	0.2428	0.34602
D15	-0.29961	0.40639	0.26142	-0.0962	0.36891	0.4218
D16	-0.33583	0.39587	0.29505	-0.1151	0.35461	0.46642
D17	-0.04339	-0.77852	-0.61423	-0.4139	-0.64833	-0.62735
D18	-0.31432	0.28005	0.20222	-0.1525	0.25672	0.3591
D19	-0.34959	0.49916	0.31835	-0.103	0.45251	0.5073
D20	-0.14919	0.11496	-0.16896	-0.1908	0.1529	-0.06523
E03	-0.15115	-0.0942	-0.15178	-0.2136	-0.05534	-0.0778
E04	-0.14223	-0.21394	-0.27651	-0.2767	-0.15045	-0.20801
E05	-0.04288	-0.48632	-0.31267	-0.2415	-0.41708	-0.32221
E06	-0.0161	0.06248	-0.1852	-0.0868	0.0963	-0.14717
E09	1.95505	-0.17675	-0.46535	1.5097	-0.20682	-1.32213
E10	0.12247	0.71112	-0.06045	0.1798	0.70142	-0.01167
E11	3.69418	1.14223	0.53292	3.6728	0.79807	-1.0534
E12	-0.36669	0.51941	0.40594	-0.0771	0.45733	0.59493
E13	-0.21733	0.08021	0.12012	-0.1296	0.06985	0.21545
E14	-0.31579	0.42629	0.24425	-0.1154	0.39257	0.41675
E15	-0.18586	0.52276	0.06188	-0.0665	0.51281	0.21036
E16	2.10274	0.4516	-1.46857	1.2881	0.58496	-2.18647
E17	-0.2562	0.03811	0.02939	-0.2096	0.04757	0.14749
E18	-0.28692	0.10967	0.17824	-0.162	0.0923	0.30225
E19	-0.40853	0.79507	0.57805	-0.0013	0.6987	0.80311
E20	-0.28604	0.55553	0.23534	-0.0751	0.51919	0.41305
F03	-0.18623	-0.09934	-0.15604	-0.2474	-0.05747	-0.0663
F04	5.28919	-0.55445	-8.24319	1.0184	0.64864	-9.73526
F05	-0.15458	0.03369	-0.12612	-0.1879	0.06563	-0.03618
F06	0.11245	0.12419	-0.2008	0.0291	0.15189	-0.21088
F09	-0.22415	0.20297	0.02972	-0.1584	0.20731	0.15574

Determinación de metales pesados en suelos de Medina del Campo

Muestra	CP1	CP2	CP3	CP1rot.	CP2rot.	CP3rot.
F10	-0.04443	-0.36751	-0.37724	-0.2549	-0.28856	-0.3621
F11	-0.01837	-0.64281	-0.62415	-0.3775	-0.51488	-0.62891
F12	-0.07204	-0.31693	-0.31497	-0.2452	-0.24869	-0.28783
F13	0.01373	-0.38964	-0.55311	-0.2832	-0.28151	-0.54636
F14	-0.05877	-0.26031	-0.42336	-0.2731	-0.17404	-0.38153
F15	0.15739	-0.31663	-0.6865	-0.2038	-0.19411	-0.71909
F16	-0.02795	-0.65467	-0.63635	-0.3929	-0.5237	-0.63691
F17	0.08711	-1.15176	-0.93308	-0.4886	-0.96388	-1.01833
F18	-0.27531	0.03212	0.17143	-0.1653	0.01677	0.28039
F19	-0.28856	0.20773	0.21472	-0.1341	0.18191	0.34852
F20	-0.29225	0.26714	0.1443	-0.16	0.25336	0.29633
G03	-0.10996	0.36975	0.01636	-0.0399	0.36644	0.11489
G04	-0.30885	0.11499	0.348	-0.1065	0.06767	0.46238
G05	-0.25579	0.16671	0.06998	-0.1739	0.16626	0.20061
G06	-0.2054	0.04682	-0.07167	-0.2075	0.07159	0.03664
G07	-0.10968	-0.1436	-0.18293	-0.1972	-0.10061	-0.13081
G08	-0.22606	0.02379	-0.01007	-0.202	0.03894	0.0971
G09	-0.16501	0.10036	-0.13516	-0.192	0.13333	-0.03028
G10	-0.24286	0.05346	0.19043	-0.1252	0.03224	0.28529
G11	0.20686	0.38419	-0.93749	-0.1737	0.53657	-0.86673
G12	-0.15941	-0.23956	-0.17333	-0.2503	-0.1935	-0.11288
G13	-0.40709	0.64184	0.55286	-0.032	0.55291	0.75935
G14	-0.22564	0.14858	-0.02486	-0.1911	0.16406	0.10095
G15	-0.1961	-0.10551	-0.07327	-0.2208	-0.07813	0.01019
G16	-0.00312	-0.5599	-0.41715	-0.262	-0.4725	-0.4423
G17	-0.13882	-0.29013	-0.30842	-0.2981	-0.21955	-0.24806
H03	-0.30091	0.3336	0.20719	-0.1311	0.30753	0.3647
H04	-0.35945	0.65424	0.42441	-0.0441	0.58577	0.62633
H05	-0.02565	0.00077	-0.02883	-0.0353	0.00761	-0.01361
H06	-0.18914	0.0323	-0.08972	-0.2029	0.05968	0.01138
H07	-0.11484	0.06314	-0.17551	-0.1702	0.10118	-0.09369
H08	-0.27923	0.24816	0.18833	-0.1318	0.22586	0.32657
H09	-0.28127	0.42629	0.21742	-0.0964	0.3954	0.37745
H10	-0.4055	0.72631	0.54918	-0.0206	0.63636	0.76692
H11	0.15492	0.36654	-0.82394	-0.1726	0.50155	-0.74558
H12	-0.22586	-0.09059	0.02309	-0.203	-0.07938	0.11058
H13	-0.10726	0.09348	-0.06003	-0.1088	0.10927	0.00867
H14	-0.18608	0.40248	0.00996	-0.1059	0.40436	0.14832
H15	-0.32342	0.34485	0.25888	-0.1269	0.31044	0.42196
H16	-0.31578	0.30807	0.24239	-0.1324	0.27692	0.39895
H17	-0.23463	0.10908	0.05924	-0.1677	0.1104	0.17367

## 7.2 NIVELES FONDO Y DE REFERENCIA DE METALES PESADOS EN SUELOS NO CONTAMINADOS DE LA ZONA DE MEDINA DEL CAMPO

### Situación y codificación de las muestras

*Tabla A.1.5: Unidades muestreadas: Localización y codificación*

Muestra	Coordenada X	Coordenada Y	Perfiles	Localización
9 de Noviembre de 2000				
5101	340494	4583122	A,B	La Seca-Medina (Km 35,6)
5102	340439	4583172	A,B	La Seca-Medina (Km 35,6)
5103	340365	4580564	A,B	La Seca-Medina (Km 38,5)
5104	340217	4579848	A,B	La Seca-Medina (Km 38,9)
5205	343804	4578458	A,B	Medina-Pozaldez (Km 4,9)
5306	341970	4579536	A,B	Medina-Rodilana (Km 2,2)
5307	342013	4579649	A,B	Medina-Rodilana (Km 2,2)
5308	340627	4577386	A,B	Medina-Rodilana cruce autovía
5309	341312	4577370	A,B	Medina-Rodilana
1 de Febrero de 2001				
5410	345393	4575204	A,B	Medina-Olmedo (Km 6)
5111	344708	4574585	A,B	Medina-Olmedo (Km 6)
5412	344233	4572867	A,B	Medina-Las Zarzas (Km 4,6)
5313	341159	4774698	A,B	Medina-Las Zarzas
5314	340914	4574987	A,B	Medina-Las Zarzas
5215	339358	4567305	A,B	Medina-Peñaranda de B. (Km 8)
5516	339480	4568024	A,B	Medina-Peñaranda de B. (Km 7)
5217	339708	4569974	A,B	Medina-Peñaranda de B. (Km 5,3)
5218	339926	4571652	A <sub>1</sub> ,A <sub>2</sub> ,B	Medina-Peñaranda de B. (Km 3,6)
28 de Marzo de 2001				
5219	336891	4568823	A,B	Medina-Las Salina (pinar)
19 de Abril de 2001				
5220	336271	4575679	A,B	Medina-Nava (Km 3,8)
5121	335235	4575802	A,B	Medina-Nava (Km 4,8)
5122	333702	4575292	A,B	Medina-Nava (Km 6,550)
5123	333649	4575280	A,B	Medina-Nava (Km 6,6)
5424	333149	4575233	A,B	Medina-Nava (Km 7,1)
5125	333029	4575227	A,B	Medina-Nava (Km 7,25)
5126	331541	4575045	A,B	Medina-Nava (Km 8,7)
25 de Octubre de 2001				
5327	0336417	4579042	A, (B-C)	Camino entrada finca La Ventosa
5328	0336485	4578189	A,B	900m al Sur de la anterior
5329	0336244	4576448	A	Finca Las Retamas

Muestra	Coordenada X	Coordenada Y	Perfiles	Localización
5130	0338375	4579736	A1, A2	Según coordenadas
5331	0338171	4579596	A,B	Hoja 339_IV
5332	0338155	4579093	A	Hoja 339_IV

Fotografías de lugares muestreados

*Fig A.1.22: Fotografía muestra 5.3.13*



*Fig A.1.23: Fotografía muestra 5.1.22*



*Fig A.1.24: Fotografía muestra 5.2.17*



*Fig. A.1.25: Fotografía muestra 5.4.12*



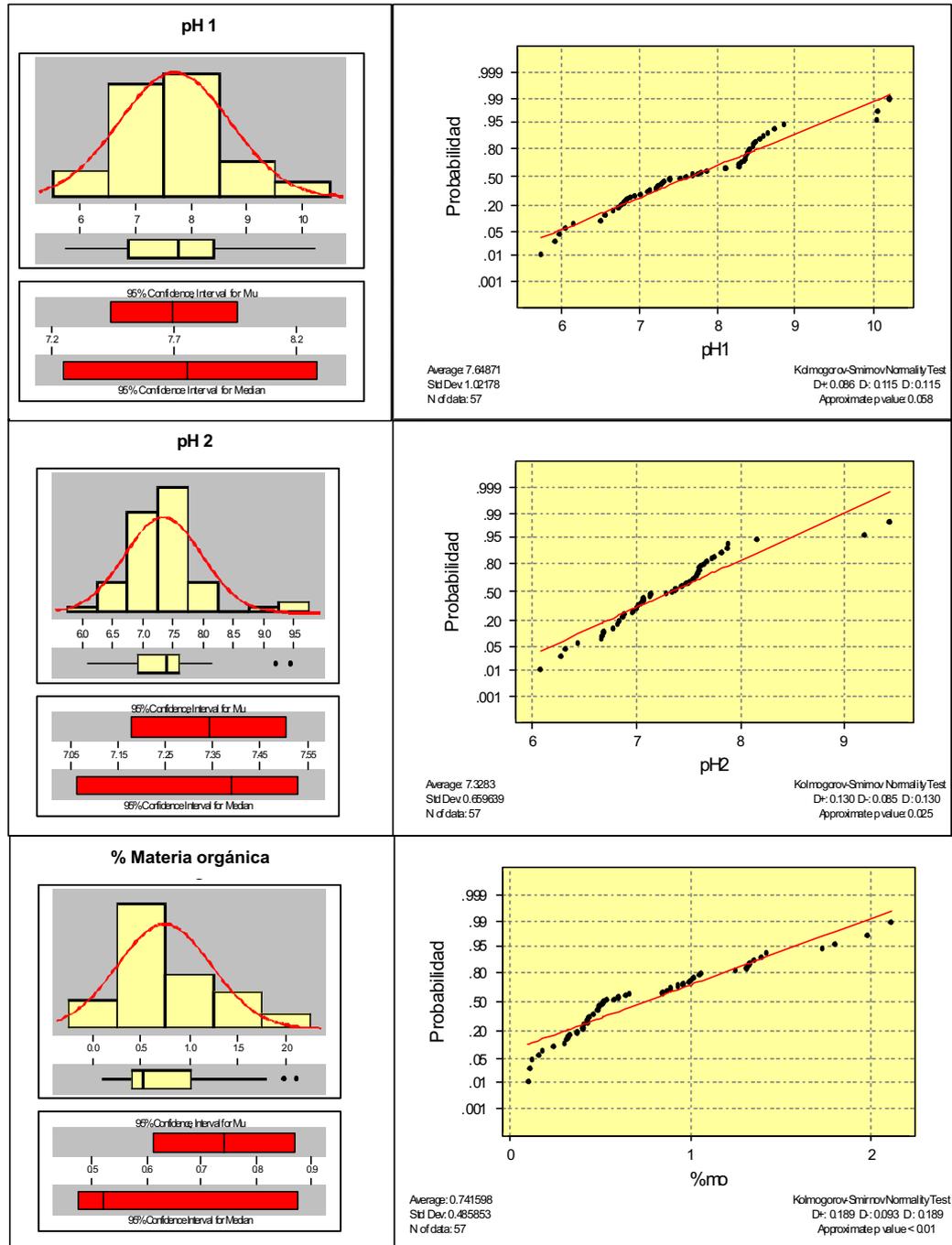
*Fig. A.1.26: Fotografía muestra 5.5.16*



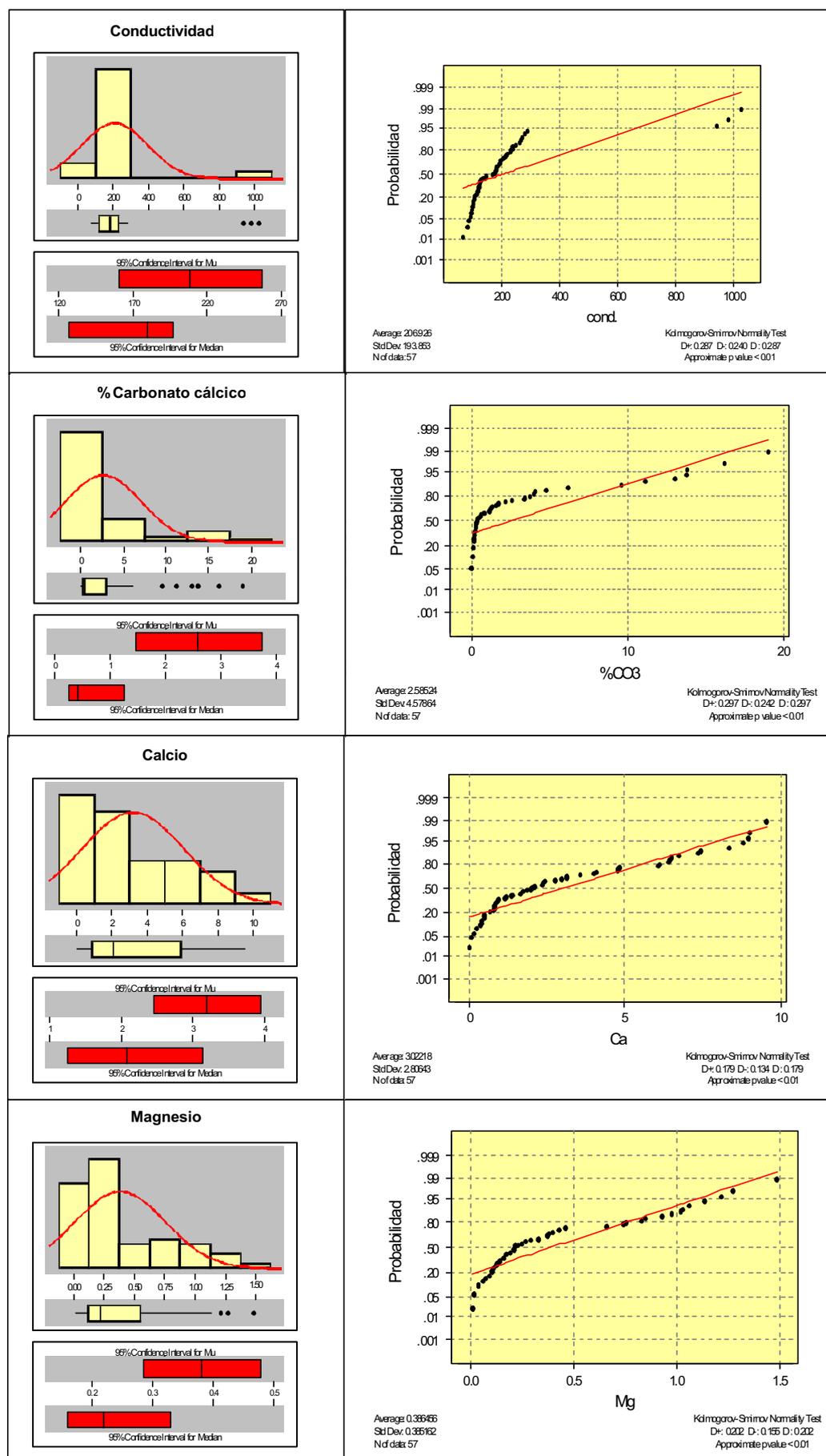
Histogramas y Diagramas de Normalidad de las variables

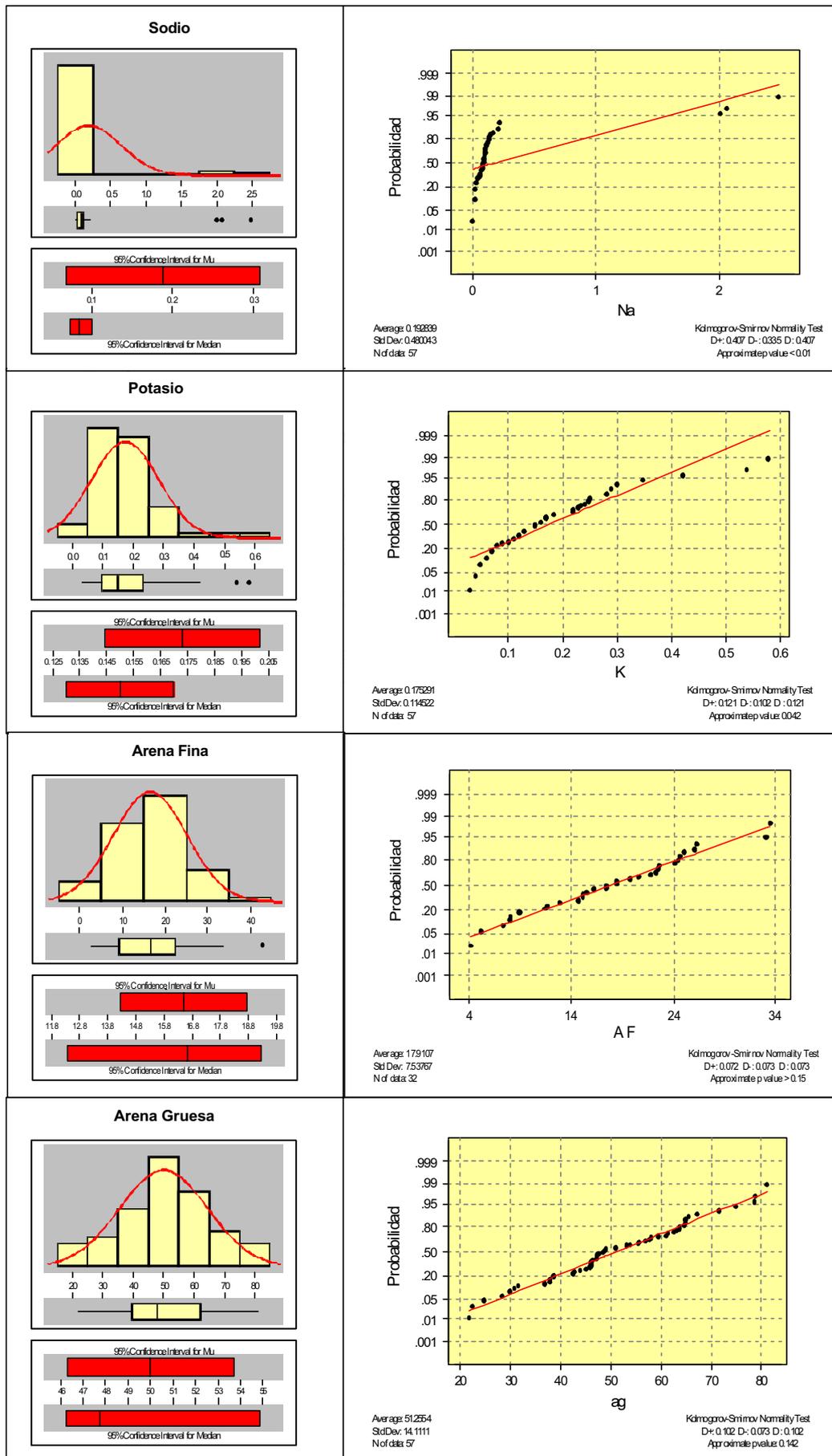
Total de las muestras

*Fig. A.1.27: Histogramas y diagramas de normalidad de las variables. Todas las muestras*

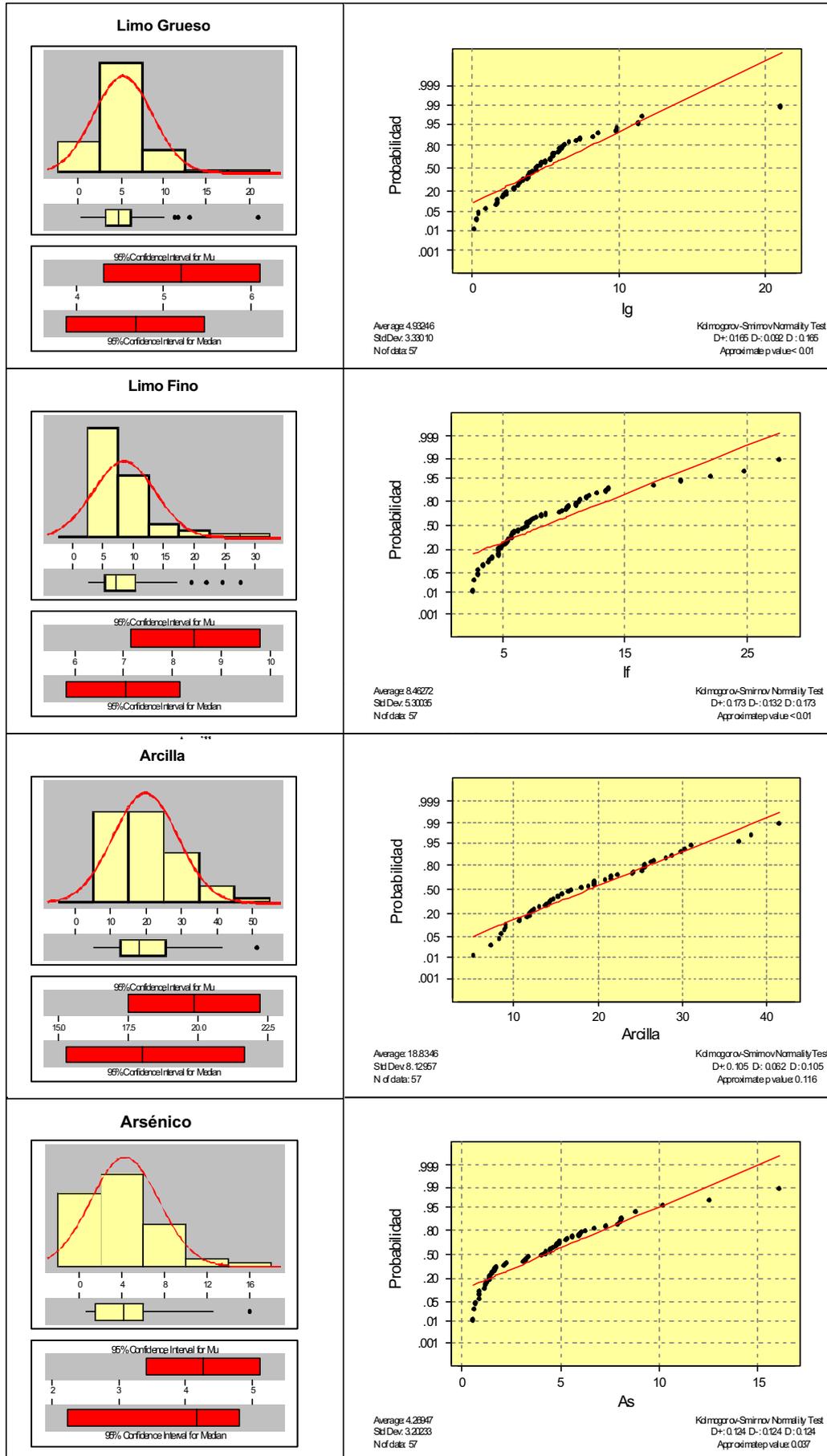


Determinación de metales pesados en suelos de Medina del Campo

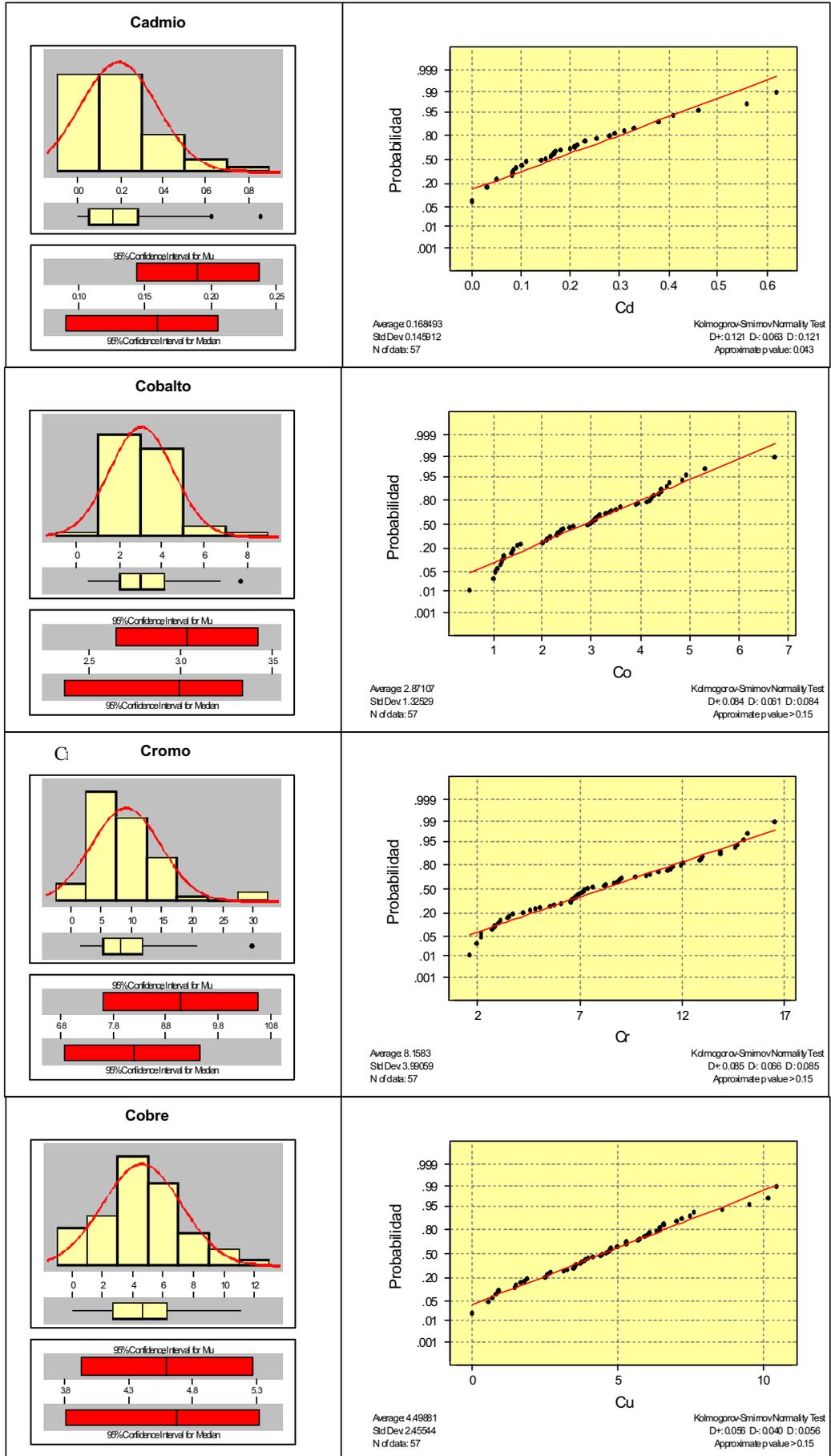




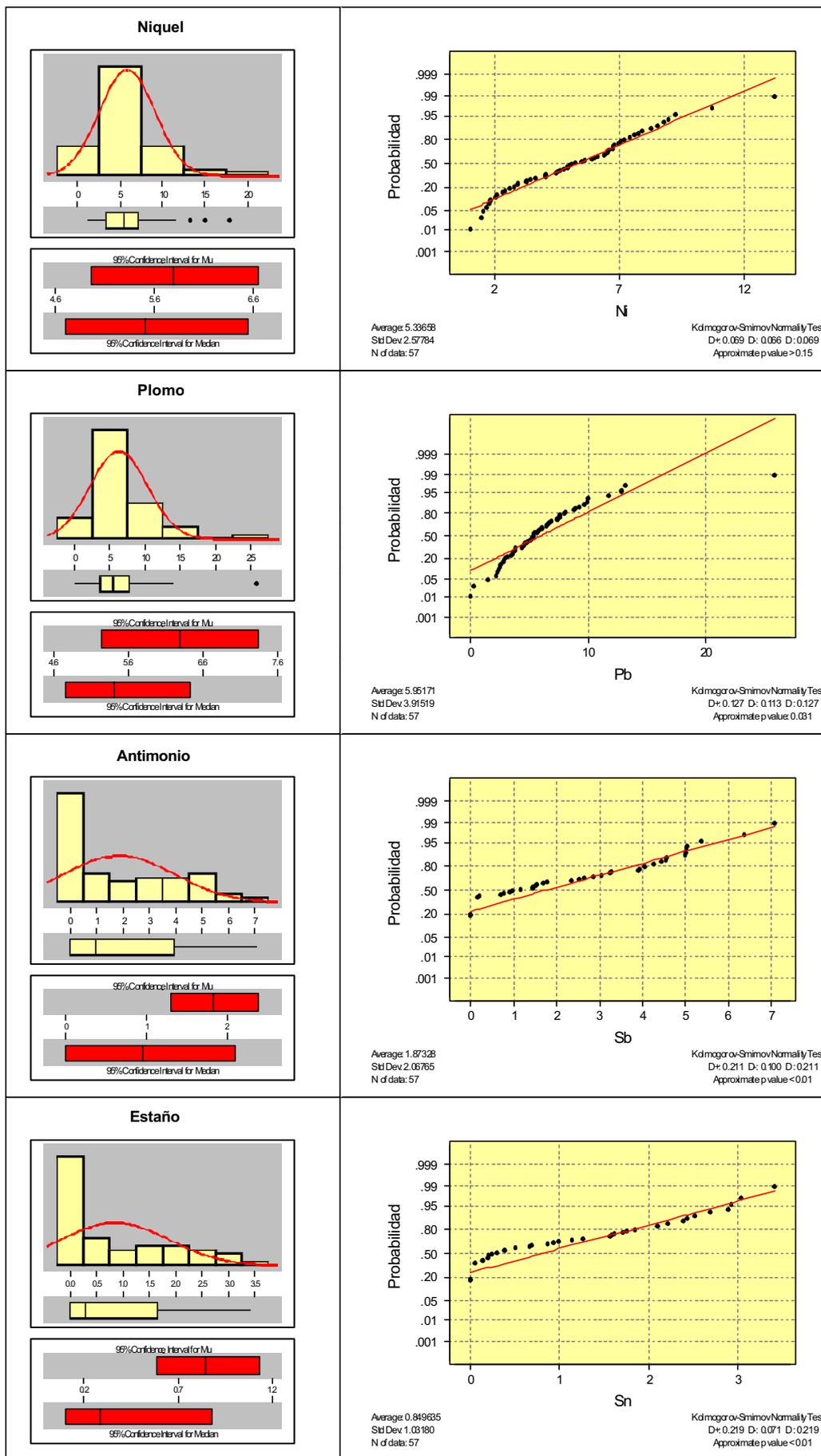
Determinación de metales pesados en suelos de Medina del Campo

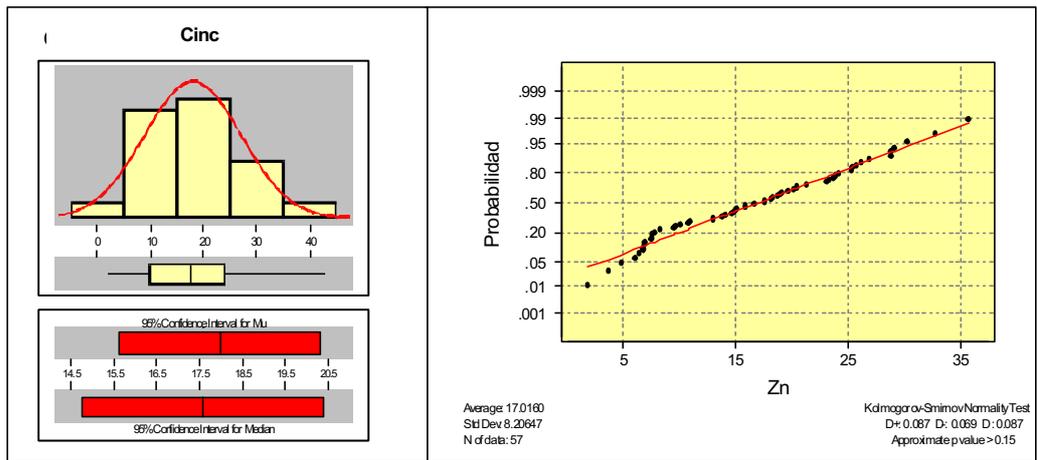


Determinación de metales pesados en suelos de Medina del Campo



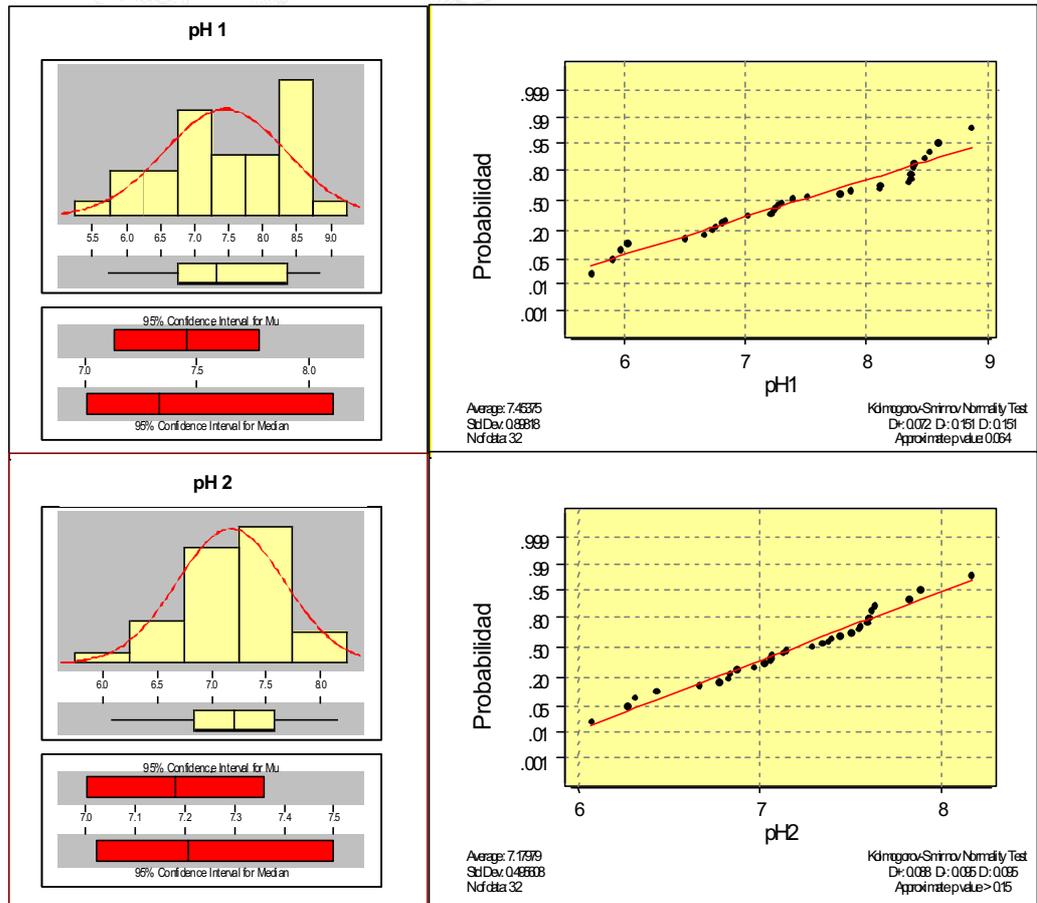
Determinación de metales pesados en suelos de Medina del Campo



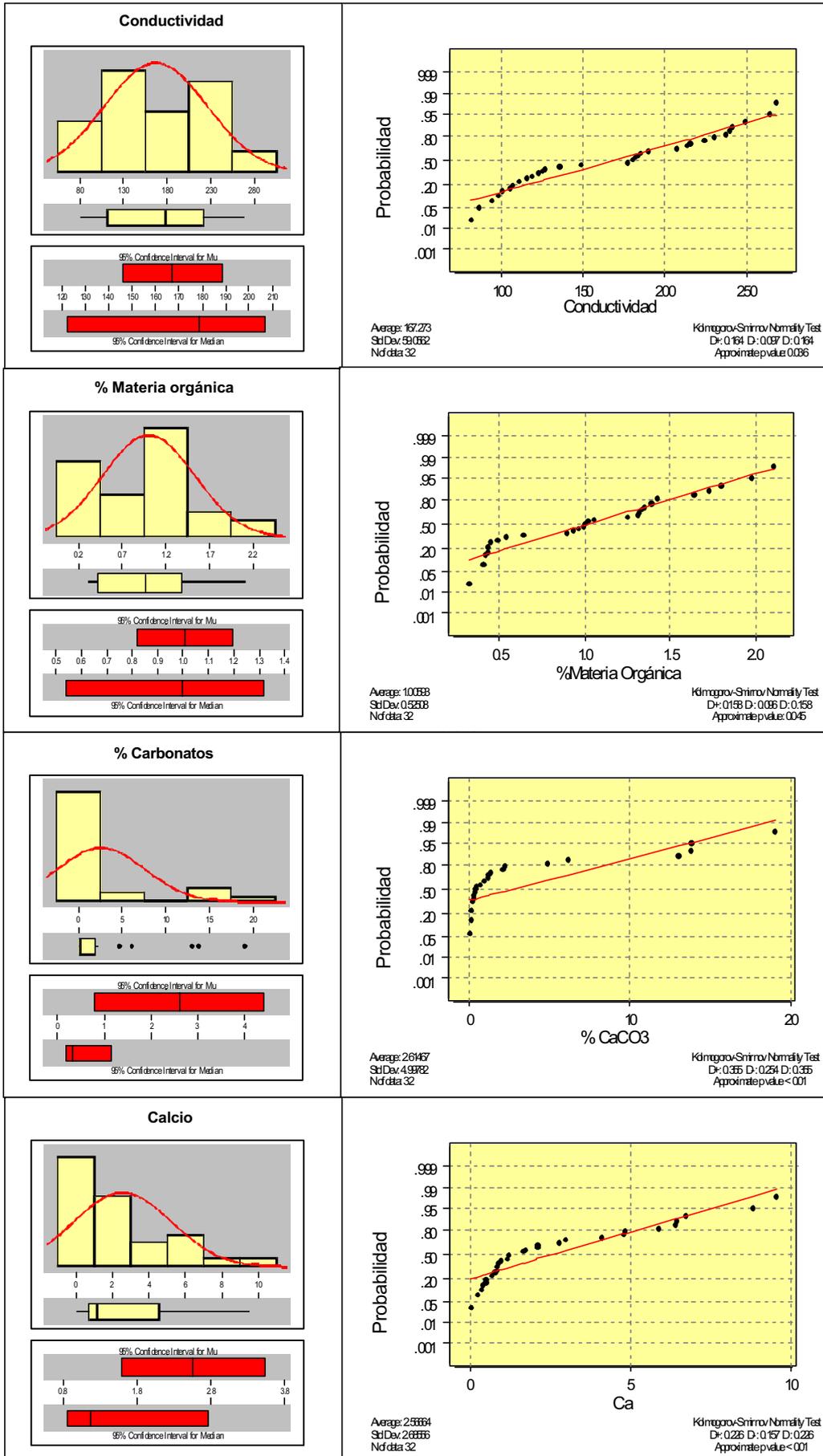


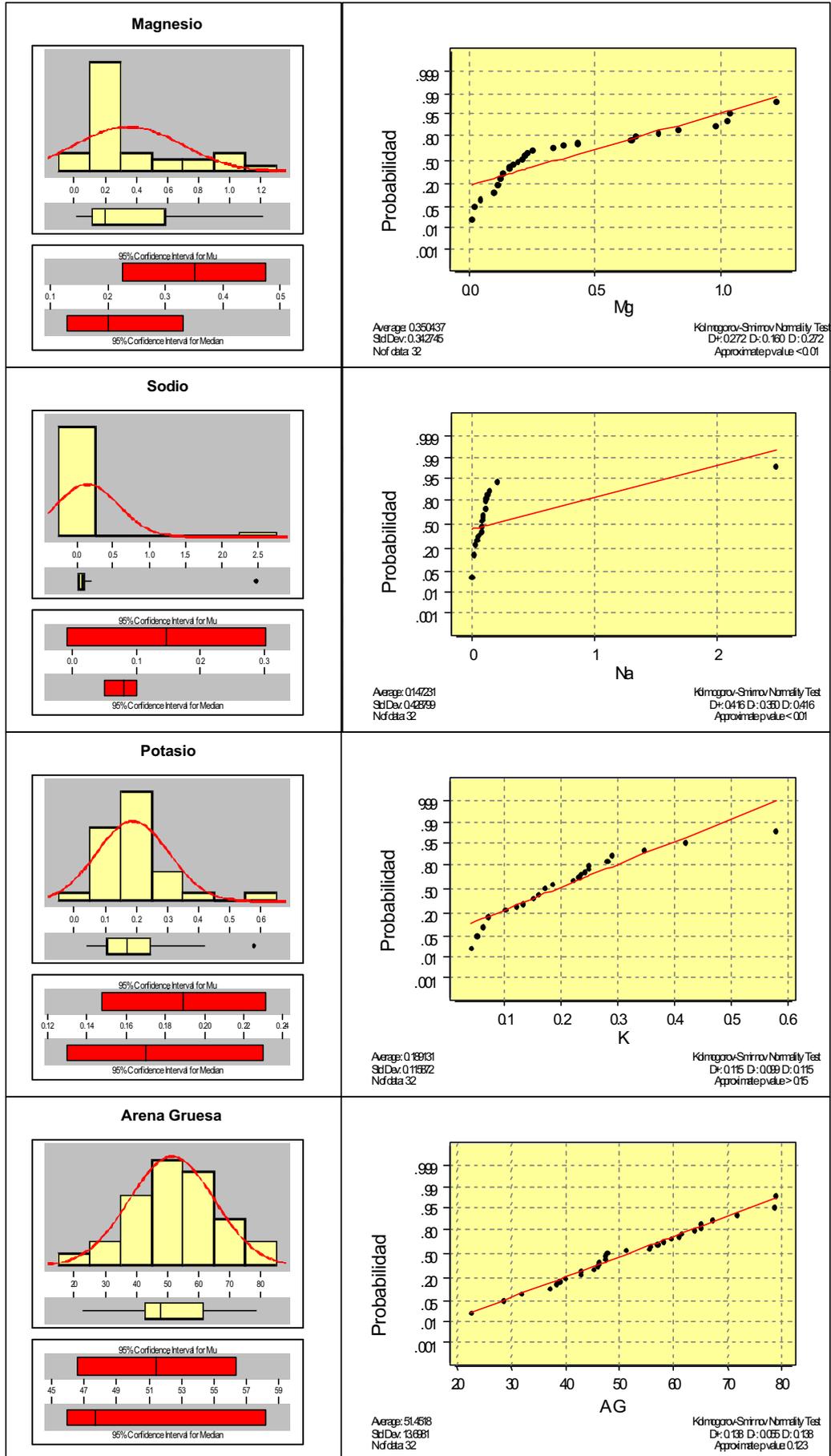
**Horizonte A**

Fig. A.1.28: Histogramas y diagramas de normalidad de las variables. Horizonte A

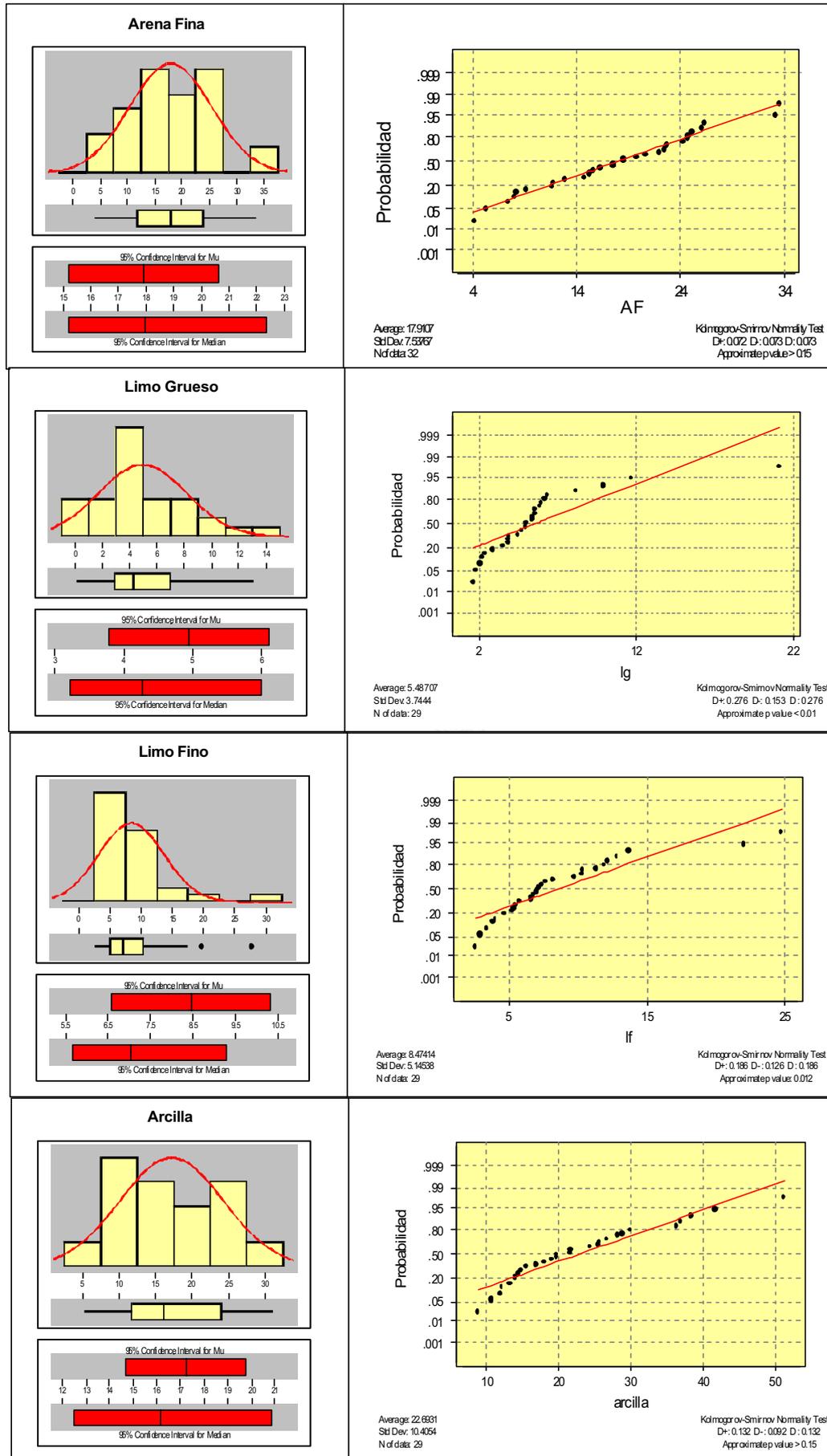


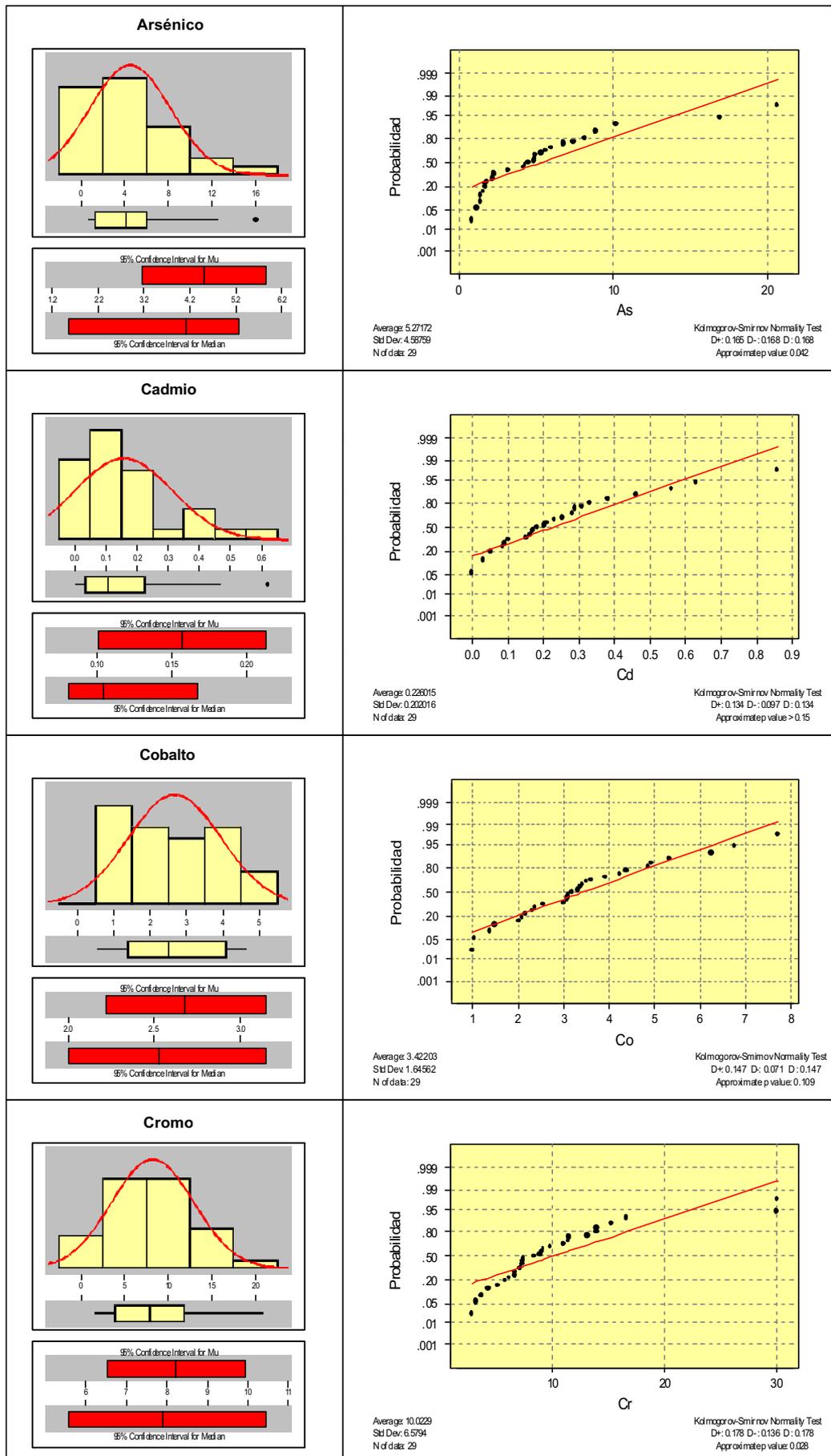
Determinación de metales pesados en suelos de Medina del Campo



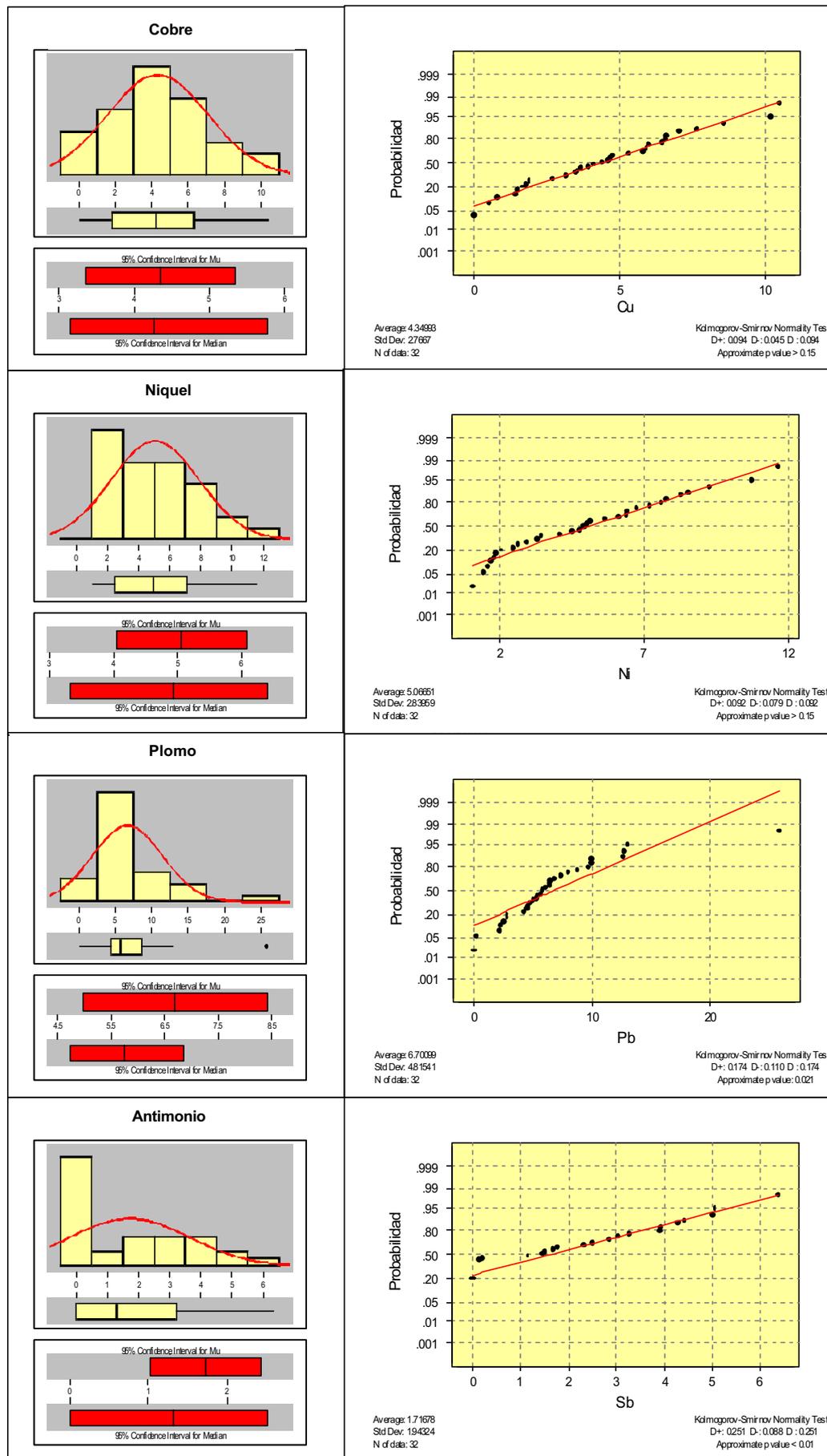


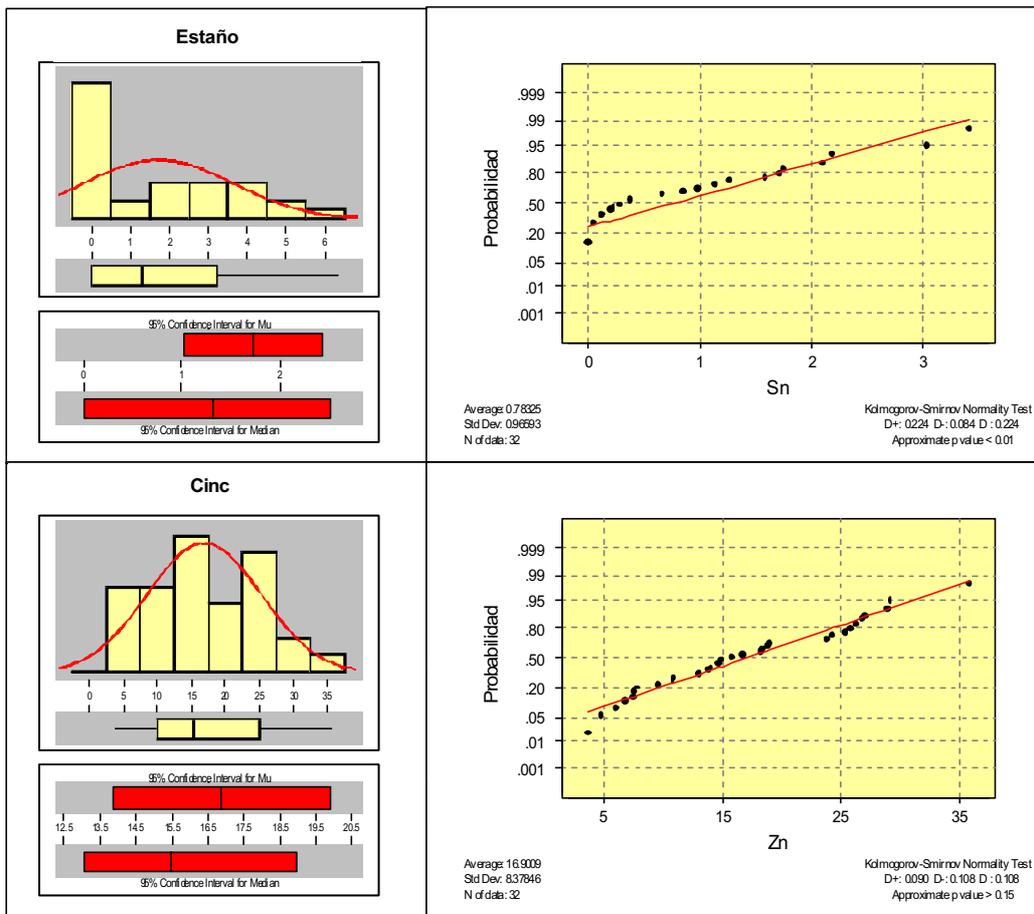
Determinación de metales pesados en suelos de Medina del Campo





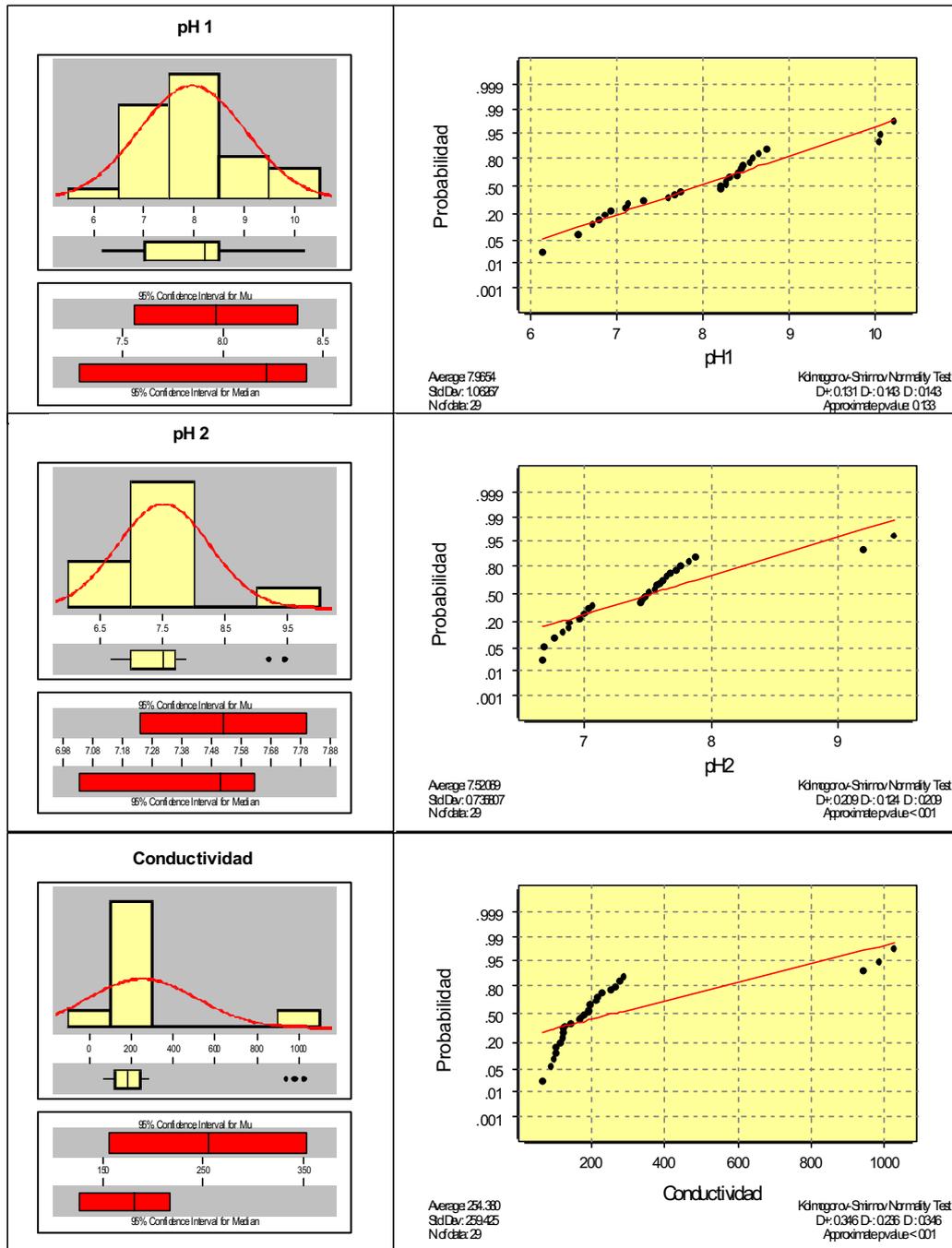
Determinación de metales pesados en suelos de Medina del Campo



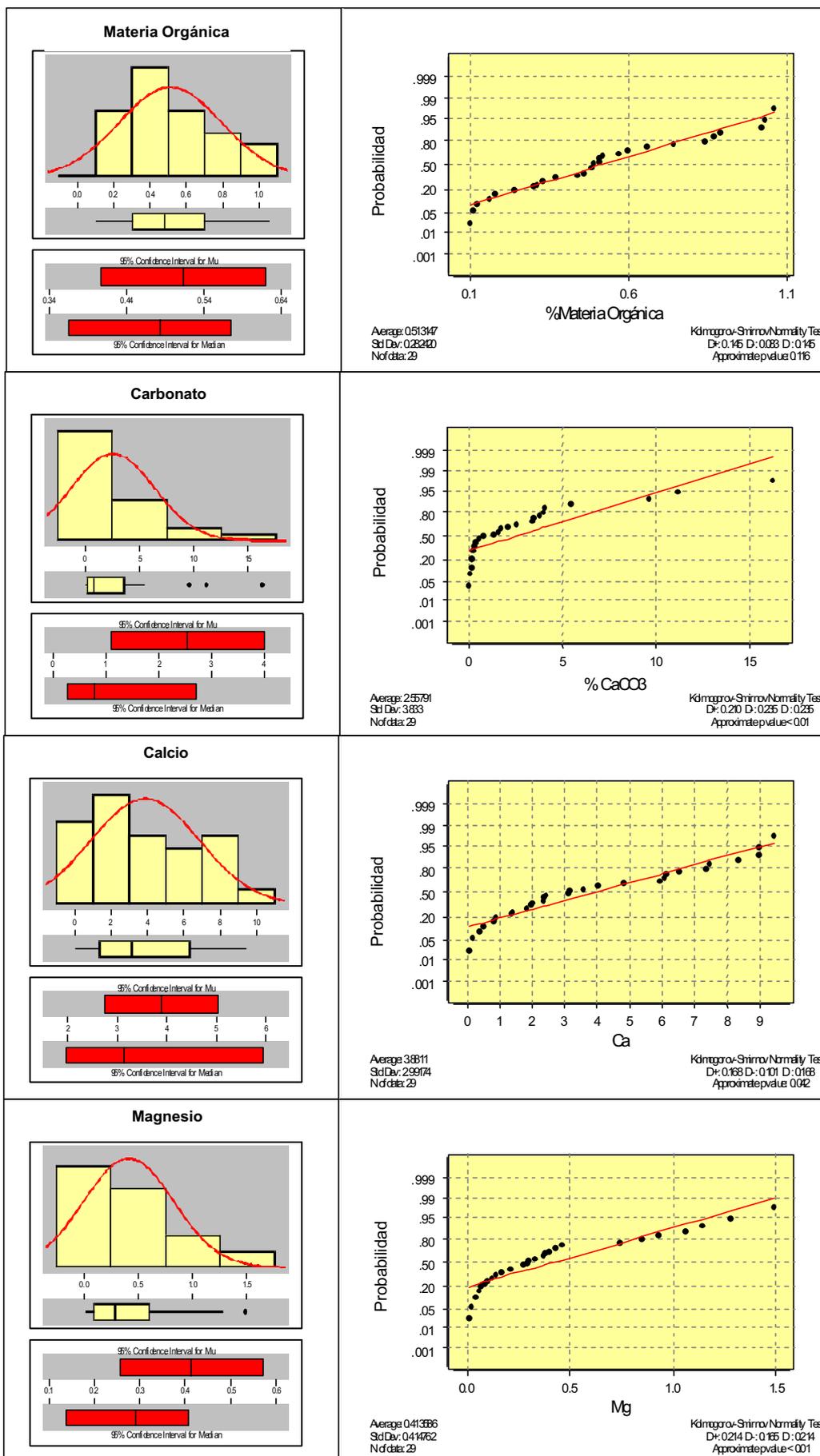


**Horizonte B**

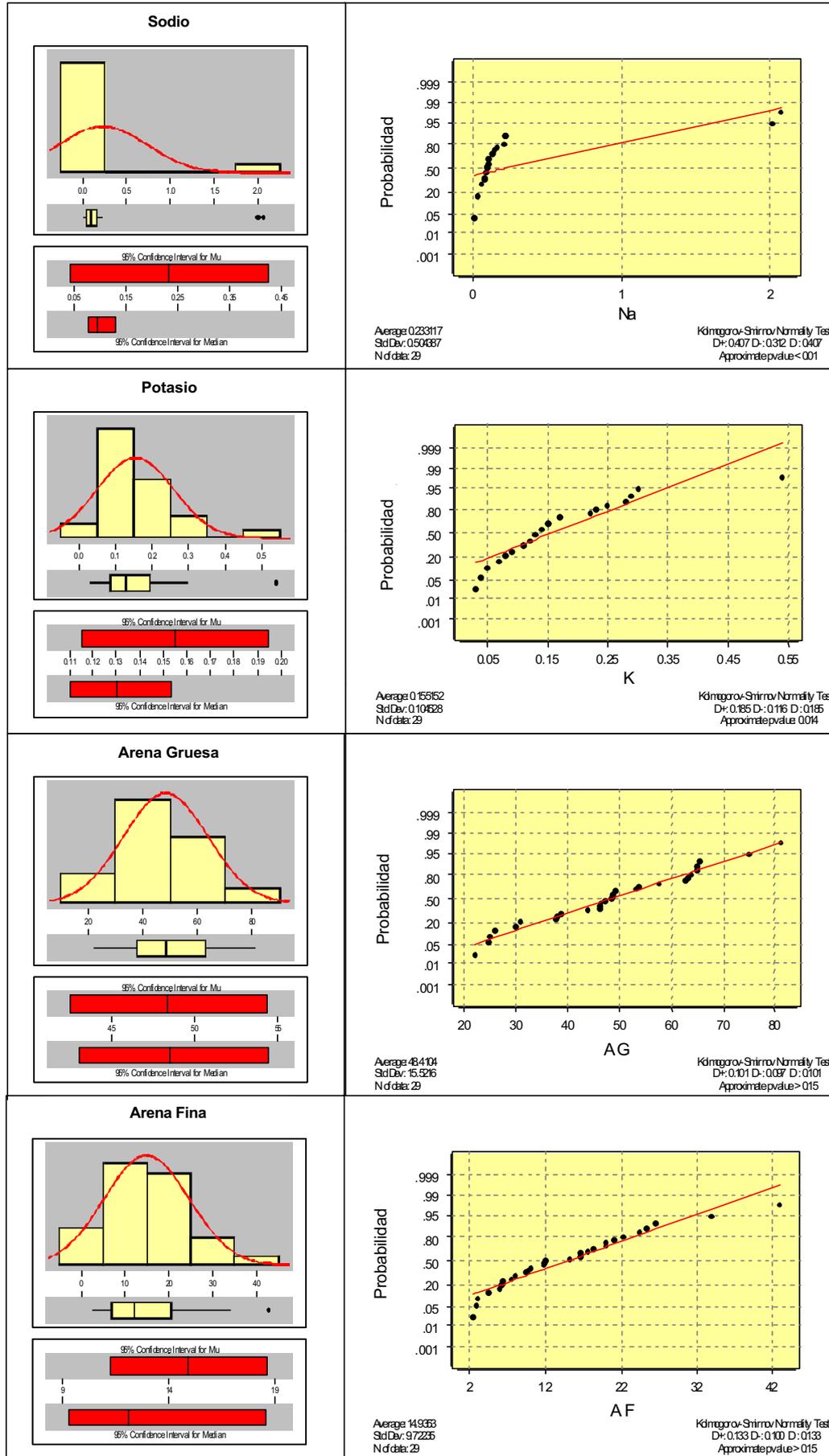
Fig. A.1.29: Histogramas y diagramas de normalidad de las variables. Horizonte B

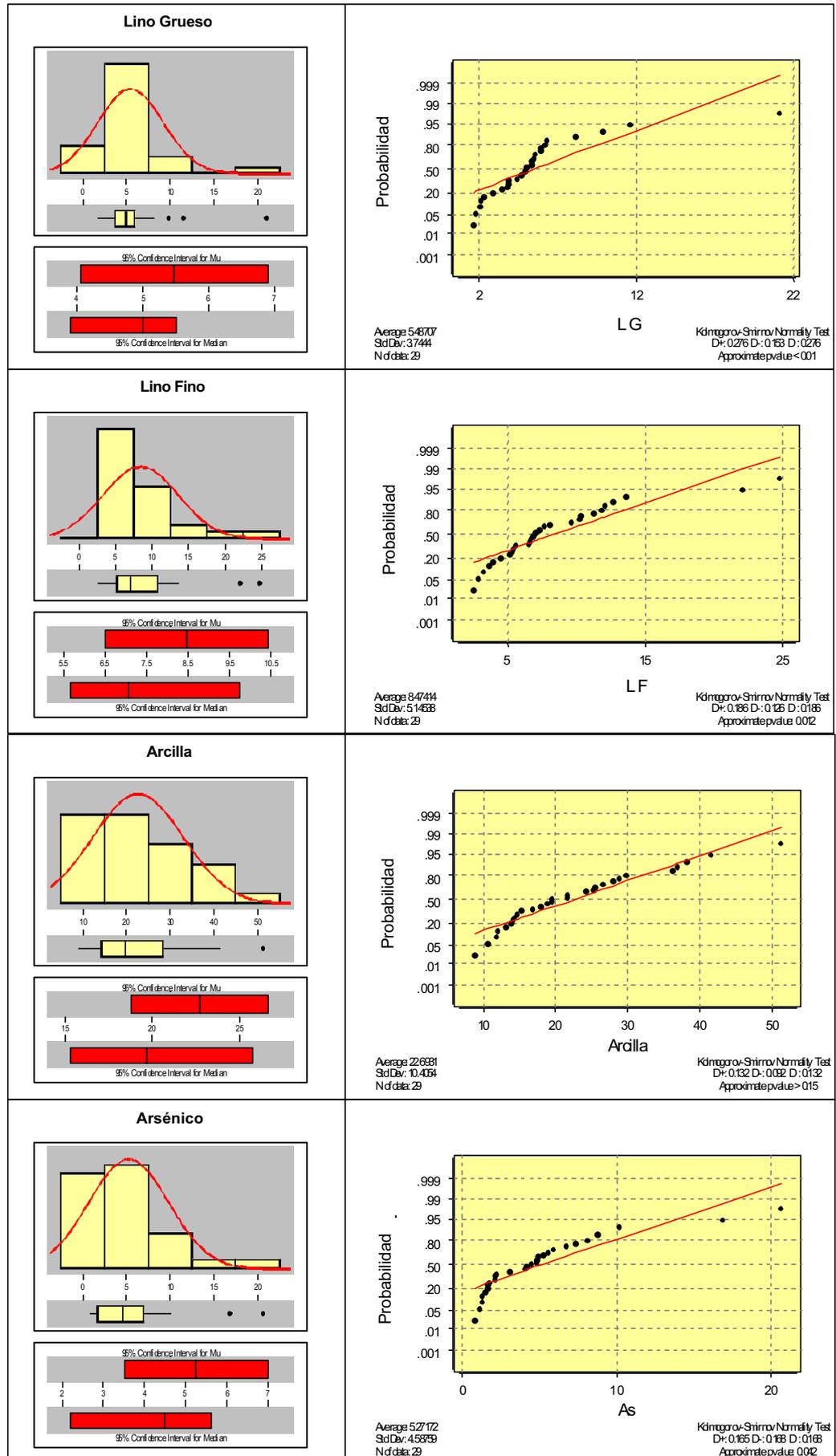


Determinación de metales pesados en suelos de Medina del Campo

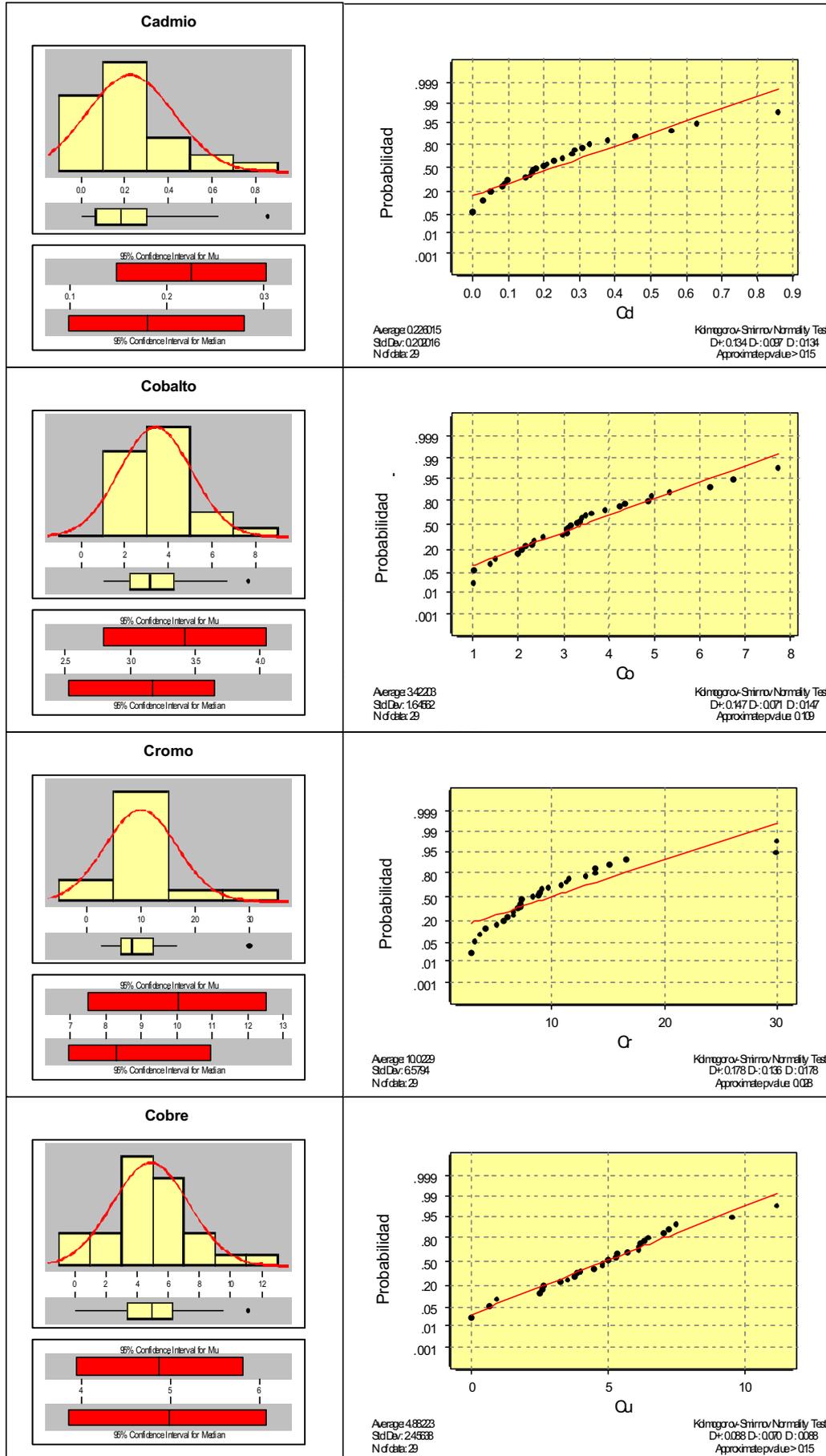


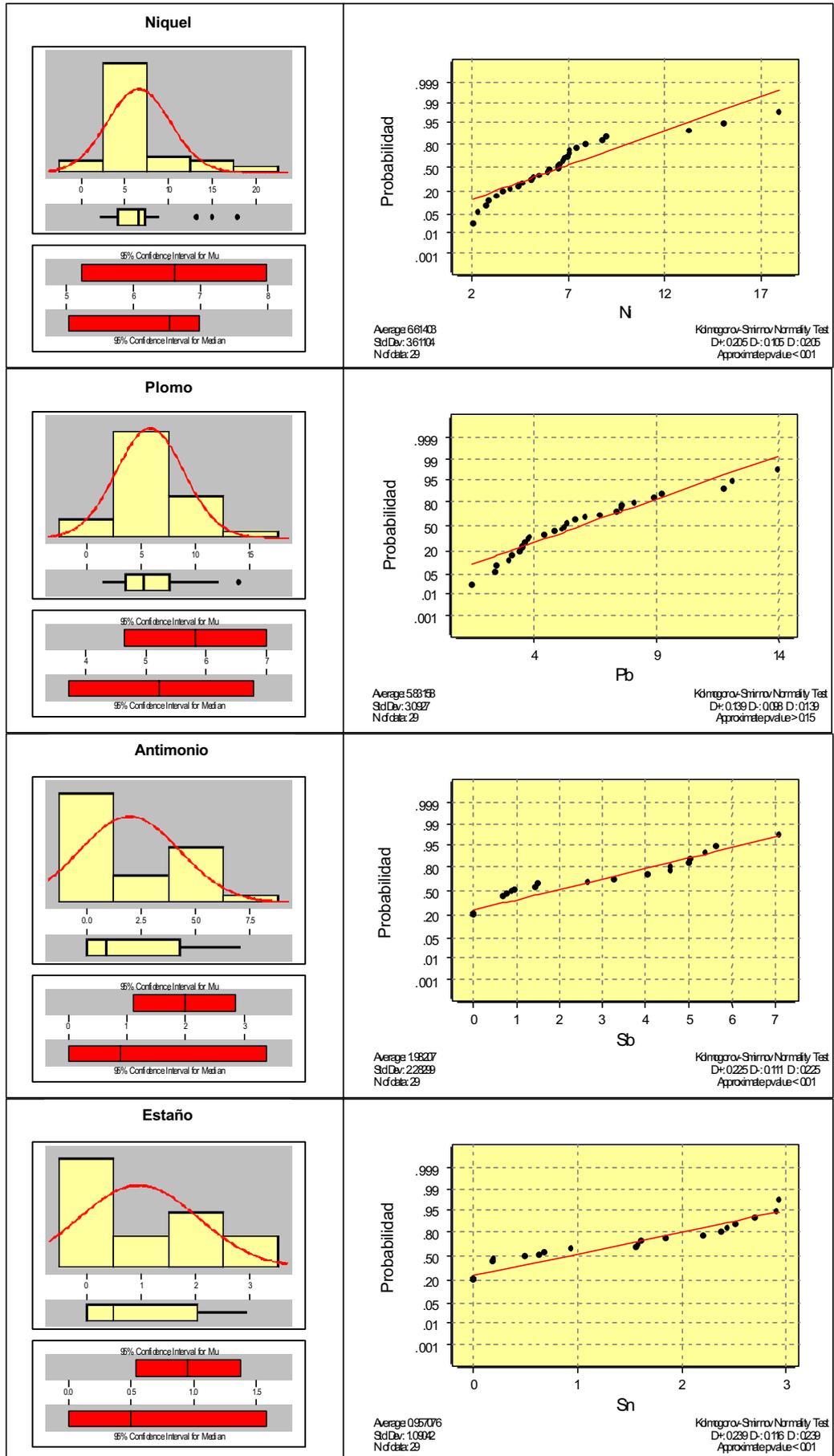
Determinación de metales pesados en suelos de Medina del Campo

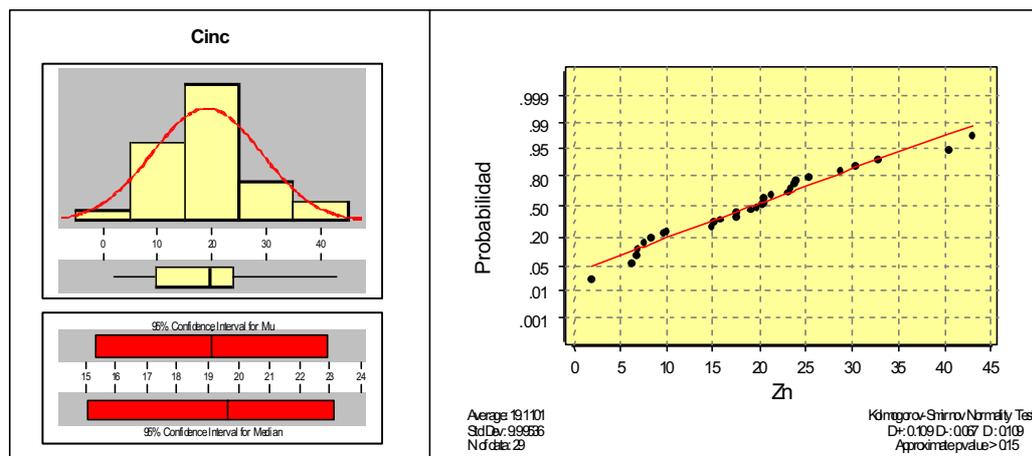




Determinación de metales pesados en suelos de Medina de Campo







Análisis por Componentes Principales

ACP Todas las variables

Tabla A.1.6: Valores de los Componentes. Todas las variables.

MUESTRA	VALORES DE LOS COMPONENTES					
	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	CP6
5102A	-0.0514	0.4252	1.7391	0.9980	-1.0602	-1.9523
5102B	-0.5956	0.4836	0.4717	0.8776	0.7204	-0.8728
5104A	-0.1397	-0.2761	0.3982	0.6704	1.0536	-0.3916
5104B	-0.8695	-0.5194	0.2302	0.6833	1.1392	-0.5802
5205A	-1.5084	0.4652	0.4572	-0.3585	0.6714	-1.0780
5306A	1.5478	0.1986	1.3762	0.5066	-1.2425	0.2338
5306B	0.8452	0.5095	0.3199	-0.0363	1.2200	-0.0858
5307A	2.0920	0.1287	3.0889	-0.6734	-0.8319	2.4096
5307B	1.4797	-0.1242	1.5561	-0.3347	1.4537	1.6396
5308A	0.2590	-1.1927	0.9839	1.6097	-1.3832	-1.6992
5308B	0.2283	0.3610	1.3047	0.7742	0.8649	0.2005
5309A	1.5301	-0.3749	1.2090	0.6559	-1.2510	-1.1331
5309B	1.9618	0.1770	0.7642	1.3137	1.8191	-1.1092
5410A	-1.2323	1.8114	-0.4510	-0.9086	-2.5912	1.7323
5410B	0.6070	1.3706	-1.0008	2.7496	2.0224	2.0529
5111A	-1.5902	0.2412	0.7000	-0.4474	2.1682	0.5888
5111B	-1.5602	-0.0232	-0.0944	-0.5119	0.5438	-0.7632
5412A	-1.0769	0.5655	1.4576	0.0863	-0.8514	0.8486
5412B	0.4543	3.6440	-1.4825	1.5467	-0.2217	-0.2504
5313A	-0.5633	-0.4015	0.6902	-0.3345	1.7282	1.7561
5313B	-0.1494	-0.3997	-0.5929	-0.5745	-0.0662	-0.3869
5314A	0.7520	-0.8898	0.1737	-0.4551	-0.3521	2.5544
5314B	-0.4208	0.1753	-0.5454	-0.4146	-1.0439	0.7143

Determinación de metales pesados en suelos de Medina del Campo

MUESTRA	VALORES DE LOS COMPONENTES					
	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	CP6
5215A	-1.1480	0.6273	0.6192	1.2333	-0.3411	0.2919
5215B	-1.1615	0.3332	-0.0451	-0.0788	0.6167	-0.2533
5516A	-1.0378	0.0131	1.2194	0.8688	0.0219	-0.7954
5516B	0.7031	3.2902	-2.0754	1.8047	-1.0781	0.3009
5217A	-0.9975	-0.1715	0.2910	-0.6011	-0.4638	-0.1123
5217B	0.0950	0.1881	-0.0768	-0.0416	0.8471	-1.4329
5218A1	-0.3622	-0.6158	0.1494	-0.1368	-0.2532	-0.4555
5218B	-0.6696	-0.1809	-1.0621	-0.1826	-0.2287	0.0256
5219A	-1.5944	0.0742	0.1427	-0.5188	0.3215	-0.4715
5219B	-1.4243	0.2874	0.0584	-0.4042	1.6900	0.4249
5220A	-0.7966	-0.0632	0.6236	-0.1726	-1.5556	0.2740
5220B	-1.0769	-0.1370	0.6191	0.0080	-0.8001	-0.8240
5121A	-0.3855	-0.4407	0.8037	-0.0247	-1.2433	0.0881
5121B	-0.0825	-1.0211	-0.9780	0.6030	-0.1130	1.0779
5122A	1.2081	-1.6616	-1.6557	1.1439	-0.6484	-0.8432
5122B	0.2417	-0.7648	-0.5548	0.1308	-0.7746	0.5183
5123A	0.7862	-1.6924	-1.0076	0.7305	0.4113	-0.9987
5123B	0.6557	-1.2669	-0.4373	0.3809	1.1899	1.0299
5424A	-0.5207	-1.0062	-0.3292	0.4048	-0.9102	0.4737
5424B	0.1499	-1.7224	-2.0374	0.6610	-0.0775	0.7166
5125A	0.0535	-1.4384	-0.3675	0.6122	-0.5250	0.0326
5125B	0.4237	-1.5659	-1.6166	0.8009	-0.5620	0.3466
5126A	-1.3298	-0.1661	-0.1774	-0.0855	-0.8894	0.1773
5126B	-0.8125	-0.5641	-0.4023	0.1133	-0.6805	1.1642
5327A	0.4781	-0.3179	-1.0213	-1.7615	0.3749	-0.0280
5327B	0.8946	0.5920	-0.6698	-1.7523	0.7710	-0.2827
5328A	0.2864	0.3919	-0.9098	-1.9067	0.3820	-1.1781
5328B	1.5312	0.3889	-0.6416	-1.8439	0.3364	-1.1485
5329A	-0.0147	-0.4593	-0.9167	-0.8561	-0.1522	0.2531
5130A	0.8426	0.3177	-0.9506	-1.4365	0.0238	-0.4655
5130B	0.9819	1.2832	-0.1223	-1.8005	-0.3210	-0.4874
5331A	1.3836	0.5153	-0.1386	-2.0289	-0.4028	0.1071
5331B	1.4003	0.4254	0.8262	-0.2322	-0.1578	-1.5241
5332A	-0.7006	0.1729	0.0875	-1.0537	0.6822	-0.4297

Tabla A.1.7: Valores de los Componentes después de la rotación. Todas las variables.

MUESTRA	VALORES DE LOS COMPONENTES (Scores)					
	1	2	3	4	5	6
5102A	-0.1505	0.3333	0.3550	1.9429	0.9064	0.2953
5102B	-0.6960	0.5963	-0.5370	-0.2397	0.8875	0.4636
5104A	0.3010	0.7452	0.5472	0.8249	0.7847	0.1459
5104B	-0.7536	-0.4844	-0.2404	-0.4919	0.4061	-0.0250
5205A	-1.4259	-0.5261	-0.1382	-0.6894	1.0405	0.3999
5306A	1.3904	-0.5228	-2.1278	0.7821	-0.8101	0.2479
5306B	0.3141	-0.0670	-2.1404	-0.8442	0.6981	0.1369
5307A	0.8652	-0.0960	-2.5196	1.3904	-0.3227	0.1633
5307B	1.3397	-0.1071	-2.9897	0.1675	0.6240	-0.1271
5308A	-0.1397	0.5756	0.1910	0.0631	0.9520	0.0851
5308B	0.1465	0.5470	0.9975	0.5082	0.5870	0.3954
5309A	1.3952	0.3002	-0.0654	3.1114	0.9238	-0.1328
5309B	3.5381	-0.6648	1.7873	0.1716	0.4198	-0.6437
5410A	-1.4776	-1.3376	-0.3125	1.4866	-1.0233	-5.1338
5410B	0.1902	4.2268	0.2729	-0.7537	-1.3868	1.3398
5111A	-1.3358	-1.3009	0.0194	-0.4308	0.8080	0.0898
5111B	-1.0111	-0.9730	-0.3202	-1.3376	0.5014	0.1298
5412A	-1.4270	1.0166	0.5646	3.1881	-0.2493	0.9672
5412B	-0.4321	2.6668	0.7747	-0.9727	1.3293	-3.1315
5313A	-0.7303	-0.5271	0.8766	0.2917	0.8432	0.1034
5313B	0.7169	-0.6724	0.7224	-0.5557	-0.0522	0.1994
5314A	-0.3513	0.4066	-2.7134	0.2118	-0.8311	0.0416
5314B	-0.3027	0.8775	1.0463	-0.6171	-1.2984	0.4914
5215A	-1.0101	0.1261	-0.1503	0.8099	-2.0369	0.9983
5215B	-0.9697	1.0944	-0.1422	-0.7333	0.5593	0.6381
5516A	-1.1385	-0.7742	0.1403	1.3094	1.1559	0.2746
5516B	0.8400	2.5819	-0.3855	-0.7392	-1.0936	-3.2314
5217A	-0.6834	-0.4186	0.4339	0.7373	0.5573	0.3492
5217B	0.1651	-1.1268	0.0984	-1.0411	-0.1474	0.3108
5218A1	-0.2530	-0.2662	0.0199	1.5692	0.2988	0.4574
5218B	0.1602	0.1213	0.0884	-1.3830	-1.1519	0.5507
5219A	-1.0666	-1.0128	-0.3726	-0.9780	0.2137	-0.2820
5219B	-0.9537	-0.8718	0.0311	-1.5030	1.0664	-0.3523
5220A	-0.9938	0.7807	0.6068	1.0430	-0.7364	0.4077
5220B	-1.2552	0.1411	0.0874	0.4561	0.9792	-0.1745
5121A	-0.5659	-0.0524	0.9240	0.9947	-0.3644	0.1512
5121B	-0.2866	-0.4951	0.4679	-0.2825	-1.1247	0.2437
5122A	1.0253	0.1297	0.4884	0.1498	-0.9448	-0.0190
5122B	0.3076	0.1726	1.1712	0.1564	-0.3743	0.2499

MUESTRA	VALORES DE LOS COMPONENTES (Scores)					
	1	2	3	4	5	6
5123A	0.8043	-0.6405	0.7196	-0.8453	1.3557	-0.5335
5123B	0.2230	-0.2295	1.0747	-0.6185	0.5907	-0.3529
5424A	-0.0322	-1.2433	0.2871	0.4816	-1.3892	0.0722
5424B	-0.2314	-0.8433	0.0879	-0.5715	-1.2999	-0.0097
5125A	1.3345	-1.4099	0.5555	0.2018	-1.3154	-0.3648
5125B	0.7914	-1.0459	0.5833	-0.3053	-1.4183	0.1153
5126A	-0.9367	-0.2841	-0.2866	-0.5751	-2.2096	0.3109
5126B	-0.3392	-0.2888	0.1156	-0.7523	-2.6400	0.2185
5327A	1.6796	-0.6525	0.5516	-0.4997	0.0278	0.0184
5327B	1.6676	0.1889	0.3008	-0.1986	0.5509	0.5591
5328A	1.1320	-0.4455	0.4227	-0.2237	0.9392	0.2269
5328B	1.5495	0.2010	0.2752	-0.1267	0.3842	0.2546
5329A	-0.7349	-0.0913	0.6135	-0.5123	-0.1186	0.3929
5130A	-0.1054	1.0860	-0.4289	-0.2646	0.8809	0.5059
5130B	-0.1347	0.2858	0.7301	-0.8044	0.5749	0.7992
5331A	0.5553	0.2335	-2.5688	-0.5161	0.6913	0.3637
5331B	-0.4294	0.3276	-1.0036	-1.0536	0.8546	0.2512
5332A	-0.0791	-0.2906	0.4127	-0.5889	0.9466	0.0980

ACP Físico-Químico

*Tabla A.1.8: Valores de los Componentes Principales en cada muestra. Parámetros físico-químicos*

MUESTRA	COMPONENTE PRINCIPAL											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
5102A	-0.429	-1.170	1.075	-1.603	-0.608	1.489	-0.742	0.632	0.385	0.501	-0.928	-0.396
5102B	0.402	0.125	0.701	-0.085	0.890	-0.637	0.153	-0.261	1.057	-0.330	0.941	-2.295
5104A	0.244	-0.217	1.055	-0.414	0.254	0.309	-0.987	-0.878	0.855	0.240	-1.775	-0.747
5104B	0.949	-0.376	0.796	0.356	0.320	0.424	0.770	-0.284	-0.606	-0.076	0.327	-0.642
5205A	1.319	-0.045	-0.387	-0.210	0.976	0.136	0.920	0.083	0.167	-0.491	1.578	-0.272
5306A	-1.787	-1.314	-0.392	-0.716	0.012	-1.476	0.470	0.759	-0.339	0.220	-1.600	0.694
5306B	-1.079	-0.128	0.245	1.200	1.130	-1.453	1.473	-1.589	1.399	0.185	-1.374	0.525
5307A	-2.795	-2.228	-0.666	-1.410	0.108	-0.814	1.039	1.707	-2.360	-0.157	-0.052	-0.486
5307B	-1.626	-1.131	0.511	0.570	1.031	-1.622	1.394	-1.361	-1.950	0.921	-0.343	-1.784
5308A	-0.183	-0.647	0.841	-0.891	-0.074	0.503	-0.965	-0.595	1.083	-0.418	-0.856	-0.191
5308B	-0.293	-0.229	0.613	-0.614	0.417	0.082	-0.676	-0.890	0.917	-0.700	-0.147	1.777
5309A	-1.558	-1.186	0.833	-1.002	-1.002	-0.831	-0.648	-2.559	0.814	-0.732	3.291	0.618
5309B	-1.414	-0.785	1.693	0.279	0.236	1.645	-0.181	-2.236	-1.728	-2.919	-0.097	0.613
5410A	0.297	1.851	-1.695	-2.655	-3.362	-0.091	2.814	-1.445	0.060	-0.552	-0.167	-0.913
5410B	-0.516	1.833	3.078	-0.065	2.365	-1.022	-1.782	1.977	-1.444	0.830	1.403	1.216
5111A	1.638	-0.280	-0.187	-0.103	0.735	0.089	1.287	-0.364	-0.864	0.335	1.928	1.431
5111B	1.597	-0.050	-0.192	0.285	1.071	0.109	1.269	-0.298	-0.617	0.011	0.119	0.937
5412A	0.451	-0.634	0.017	-2.248	-0.626	-0.560	-1.996	0.444	0.683	1.136	0.494	-0.076
5412B	-1.218	3.751	1.425	-0.703	-0.765	-0.297	0.570	-0.024	-0.070	-0.537	-1.339	1.635

Determinación de metales pesados en suelos de Medina del Campo

MUESTRA	COMPONENTE PRINCIPAL											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
5313A	0.752	-0.348	-0.220	-0.232	-0.306	-0.299	-0.340	0.416	-0.021	0.332	-0.332	0.790
5313B	0.363	-0.196	-0.055	0.800	-0.189	0.395	-0.113	0.053	-0.528	-0.042	-1.291	1.216
5314A	-0.389	-0.394	-0.618	-1.030	1.299	-1.584	1.101	1.046	1.422	2.224	-0.279	-0.954
5314B	0.297	0.335	-0.380	-0.513	0.793	-0.240	-0.050	1.376	1.676	-2.117	-0.651	-0.087
5215A	0.815	-0.075	0.412	-0.825	0.405	-0.249	-0.778	-0.482	0.368	0.794	0.746	0.268
5215B	0.895	0.508	0.211	-0.110	1.475	-0.618	-0.349	-0.621	1.348	-0.364	-1.139	-1.249
5516A	0.675	-0.781	0.800	-0.103	-1.333	-0.310	-0.693	-0.761	-0.452	1.461	-0.320	0.362
5516B	-1.149	3.865	1.287	-1.155	-0.526	0.368	0.595	0.373	-1.238	1.137	0.450	-1.178
5217A	1.028	-0.322	-0.462	-0.602	-0.174	-0.432	-0.540	0.048	0.123	0.744	-0.616	0.779
5217B	0.109	-0.078	0.067	1.108	0.330	2.711	0.277	-0.344	-1.311	0.825	1.067	-1.757
5218A1	0.439	-0.337	-0.101	-0.079	-0.986	0.393	-1.478	-1.058	-0.050	2.227	1.002	-0.975
5218B	0.718	0.445	-0.084	0.925	0.640	-0.461	-0.262	0.204	0.313	-0.419	-1.920	-1.006
5219A	1.405	-0.071	-0.184	-0.018	0.524	0.610	1.517	-0.360	-0.641	0.365	0.374	1.340
5219B	1.531	0.363	-0.334	0.156	0.855	-0.481	1.457	0.203	-0.094	-0.502	0.620	-0.106
5220A	0.471	-0.483	-0.029	-1.684	0.501	0.015	-0.527	0.341	-0.112	-1.498	0.986	-0.718
5220B	0.837	-0.310	0.351	-0.986	0.091	0.304	0.253	-0.198	0.708	0.197	-0.416	-0.217
5121A	0.107	-0.924	0.109	-0.975	-0.870	0.925	-0.279	1.431	0.138	-0.600	-0.500	-0.126
5121B	0.149	-0.035	0.440	1.834	-1.702	-1.179	-0.252	0.357	0.255	-0.128	-0.025	-0.063
5122A	-0.273	0.014	0.876	1.167	-0.702	0.269	0.096	0.342	2.084	-0.101	0.511	-0.627
5122B	-0.029	-0.116	-0.129	0.270	-1.052	-0.537	-0.663	1.729	0.566	-1.053	0.282	-0.512
5123A	0.097	-0.190	0.509	1.403	-0.684	-0.795	-0.154	-0.340	-0.981	-1.583	-0.548	-0.287
5123B	-0.144	-0.145	0.144	0.905	-0.870	-0.240	-0.293	0.950	-0.472	-1.560	-0.072	-1.195
5424A	0.697	-0.615	0.045	0.446	-1.499	-0.466	0.156	0.574	-0.654	0.549	0.779	1.365
5424B	0.560	0.204	0.301	2.133	-1.478	-1.009	0.079	0.593	0.022	0.596	0.424	-0.445
5125A	0.599	-0.760	0.276	0.104	-1.139	0.500	0.138	0.606	-0.806	0.768	-1.187	2.271
5125B	0.164	-0.166	0.511	2.232	-1.894	-1.417	-0.060	0.305	0.358	-0.362	0.136	0.142
5126A	1.093	-0.247	0.246	-0.293	0.957	0.827	0.845	-0.345	-0.260	-0.116	-0.656	0.675
5126B	0.791	-0.229	0.195	-0.003	0.533	0.404	0.676	0.319	-0.146	-0.799	-0.354	-0.255
5327A	0.157	0.474	-1.845	0.371	0.143	0.515	-1.310	-0.129	-1.287	0.516	-1.203	-0.147
5327B	-0.849	0.764	-1.584	0.943	0.286	0.136	-0.891	-1.476	1.567	0.519	0.544	1.724
5328A	-0.003	0.553	-1.546	0.625	-0.106	1.287	-1.289	0.217	-1.482	1.389	-0.718	-0.419
5328B	-1.343	0.584	-1.538	0.726	0.410	2.003	-1.418	-1.563	0.115	0.460	-0.689	-0.348
5329A	0.146	0.268	-0.805	0.975	-0.548	0.401	-0.320	1.356	-0.348	-0.365	1.236	-1.212
5130A	-0.789	0.929	-1.424	0.620	0.831	-0.630	-1.071	-0.781	0.287	-0.462	0.933	-1.035
5130B	-1.169	0.722	-2.808	-0.136	0.513	0.465	-0.829	1.854	0.314	-1.856	1.470	1.395
5331A	-1.628	0.205	-1.875	0.567	0.997	-1.117	0.628	-0.431	0.263	1.307	0.483	1.125
5331B	-2.001	-0.670	1.009	1.082	0.186	3.561	2.468	1.743	2.515	1.158	0.417	0.286
5332A	0.871	0.119	-1.133	-0.617	1.178	-0.009	-0.512	-0.365	-1.000	-1.107	-0.950	-0.468

ACP Metales Pesados

*Tabla A.1.9: Valores de los Componentes Principales en cada muestra. Metales pesados*

MUESTRA	COMPONENTE PRINCIPAL									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
5102A	-0.505	-0.471	-1.389	1.305	-0.687	0.863	0.969	0.657	-0.841	-0.111
5102B	-0.748	-0.818	-0.385	1.475	-0.015	0.995	0.663	1.038	-0.279	0.254
5104A	0.005	-0.539	1.333	0.299	-0.755	1.869	0.761	1.358	-0.058	0.690
5104B	-0.692	-0.277	0.706	0.826	-0.121	2.520	-0.187	0.795	0.448	-0.527
5205A	-1.550	-0.762	-0.760	0.908	-0.568	0.932	-0.725	-0.284	0.441	-0.671
5306A	1.091	-0.414	-2.195	0.779	1.594	0.336	0.617	-0.030	-0.080	0.866
5306B	0.395	-1.170	-0.448	-0.069	-0.348	1.398	0.237	-0.375	-0.124	0.584
5307A	1.150	-1.048	0.639	-0.751	1.173	-1.281	-2.779	0.981	-0.108	0.351
5307B	1.046	-1.355	1.240	-1.096	-0.318	-0.712	-3.056	2.111	0.213	0.894
5308A	0.459	1.498	1.227	4.508	0.447	-2.350	1.075	1.292	-0.307	0.258
5308B	0.095	-1.485	0.637	1.024	1.393	-1.330	-2.767	0.945	-0.596	-1.270
5309A	1.339	0.244	-0.648	0.996	-1.226	-0.656	0.844	0.662	-1.278	-0.142
5309B	2.095	-2.126	-0.832	-0.518	0.782	-0.438	1.854	0.356	2.038	2.325
5410A	-1.717	0.641	0.630	-0.925	0.260	0.765	0.506	0.302	-0.239	0.453
5410B	0.618	-0.985	0.270	-1.463	2.125	0.886	1.289	0.213	-1.020	-0.377
5111A	-1.415	-1.837	0.974	-0.501	0.432	0.711	-0.069	-1.355	0.024	-0.665
5111B	-1.368	0.082	-0.668	0.094	-0.758	-0.188	-0.800	-0.720	0.337	0.894
5412A	-1.479	-0.383	0.273	-0.470	0.279	0.424	0.190	-0.249	-0.397	-0.442
5412B	-0.331	-1.484	-1.829	0.233	-0.053	-0.174	-0.066	-0.957	0.091	0.233
5313A	-0.317	-1.451	2.821	-0.459	0.828	-0.342	0.457	-1.101	-0.947	0.075
5313B	0.017	0.529	-0.544	-1.164	-0.964	-1.041	0.388	-0.480	1.577	0.085
5314A	1.209	0.956	1.894	-0.408	1.156	-1.735	1.200	-2.919	-0.941	1.038
5314B	-0.413	1.163	-0.591	-1.265	0.099	-0.496	-0.046	-0.192	0.105	0.836
5215A	-1.337	-0.234	-1.259	0.431	2.837	-0.219	0.302	0.148	-0.748	-0.059
5215B	-1.250	0.106	0.715	0.361	-0.947	0.336	0.370	0.999	0.822	0.970
5516A	-1.349	-0.786	-0.141	1.426	0.252	-0.845	0.023	-0.299	0.189	0.025
5516B	0.286	-0.253	-2.144	-0.467	1.110	-1.266	1.270	1.272	1.156	-2.568
5217A	-0.844	0.202	-0.411	-0.039	-0.536	-1.463	-1.522	-1.185	0.263	-0.016
5217B	0.150	-0.773	-0.958	0.084	0.800	-1.600	0.250	-1.285	0.776	-0.846
5218A1	-0.225	0.408	0.987	0.523	-0.499	-0.918	1.197	0.208	-0.096	1.890
5218B	-0.567	1.108	-0.559	-0.836	-0.233	-0.189	0.584	1.370	-0.251	0.499
5219A	-1.575	0.154	0.083	-0.095	-0.754	0.086	-0.278	0.290	1.056	0.036
5219B	-1.189	-1.257	0.804	0.085	0.051	0.051	-0.115	-0.265	0.196	1.402
5220A	-0.880	1.366	-0.219	-0.323	-0.268	-1.093	-0.292	-0.613	-0.013	0.037
5220B	-1.094	0.730	0.192	0.935	-1.199	-1.022	-0.591	-0.377	-0.173	0.657
5121A	-0.534	0.781	0.318	-0.232	-0.253	0.095	-0.198	0.489	-0.312	-0.840
5121B	-0.058	0.961	0.895	-0.538	0.826	0.743	0.604	0.659	0.344	0.614
5122A	2.020	1.760	-0.926	0.637	0.368	2.005	-2.218	-0.723	1.562	1.171
5122B	0.447	0.884	0.232	-0.095	0.105	0.182	-0.092	0.567	0.791	0.702
5123A	1.532	0.776	0.251	1.967	-0.495	0.752	-1.049	-1.299	1.487	-2.268
5123B	1.098	-0.177	2.655	0.576	0.611	1.288	1.115	-0.481	1.188	-2.412
5424A	-0.286	1.110	-0.400	-0.258	0.938	0.183	-0.418	0.520	0.462	0.249
5424B	0.820	1.663	0.332	-0.213	1.004	1.459	0.216	-1.872	1.078	-0.281
5125A	0.715	1.012	-0.114	-0.001	0.800	0.801	-0.411	1.714	-1.040	-0.883
5125B	0.860	1.499	-0.641	-0.434	0.648	1.155	-0.427	1.006	-1.842	1.334
5126A	-1.325	1.654	-0.672	-1.320	0.378	-0.353	-0.293	-0.032	-0.054	-1.082
5126B	-0.654	1.624	0.247	-1.547	1.210	-0.615	0.358	0.619	0.042	-1.007

Determinación de metales pesados en suelos de Medina del Campo

MUESTRA	COMPONENTE PRINCIPAL									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
5327A	1.010	-0.003	0.286	-0.867	-0.873	-0.665	0.370	0.718	-1.586	-0.692
5327B	0.746	-0.822	0.394	-0.981	-1.316	-0.838	0.742	1.189	3.569	-0.070
5328A	0.426	-0.521	-0.786	-1.049	-2.125	-0.054	0.505	0.106	-0.561	-2.078
5328B	1.469	-0.367	0.147	-0.723	-1.512	-0.434	0.583	0.254	-1.876	-1.679
5329A	0.100	0.630	0.337	-0.581	-0.404	0.509	-0.837	-1.077	-0.270	0.151
5130A	0.785	0.240	-0.151	0.189	-1.529	0.584	-0.905	-1.300	-0.788	-0.001
5130B	0.618	-1.238	-1.580	0.652	0.370	0.801	-0.594	-1.866	-1.641	0.501
5331A	0.952	0.064	-0.362	-0.410	-1.681	-0.663	0.448	-0.794	-0.386	0.625
5331B	0.584	-0.295	0.017	-0.552	-1.717	0.205	0.351	0.211	-1.687	0.583
5332A	-0.440	-0.512	0.076	0.337	-0.721	0.046	0.396	-0.920	0.282	-0.298

BIBLIOTECA VIRTUAL

*Tabla A.1.10: Valores de los componentes en cada muestra. Metales pesados Después de la rotación*

MUESTRA	COMPONENTE PRINCIPAL									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
5102A	0,0124	-0,0077	-0,6830	-1,0909	-0,8515	0,2996	2,0824	-0,2574	-0,7225	-0,1390
5102B	-0,2564	0,4250	-0,7964	-0,0420	-0,8262	0,3489	2,0260	0,5427	-0,2531	0,2255
5104A	0,2616	-0,1196	1,0020	1,5326	-0,7999	0,7467	1,9469	0,4766	-0,1812	0,6648
5104B	-0,7140	-0,1889	0,3074	0,9156	-0,4388	1,8054	1,7305	0,9722	0,3628	-0,4962
5205A	-1,3728	-0,7460	-0,6880	-0,7840	-1,0287	0,7041	0,7007	0,7755	0,4943	-0,6393
5306A	1,2944	0,4703	-2,2760	-0,9387	0,7274	0,7474	0,6052	-0,6304	0,0555	0,8768
5306B	0,3887	-1,0477	-0,6080	0,3761	-0,7785	0,9946	0,6342	-0,4812	-0,0206	0,6059
5307A	1,1671	0,0217	-0,7130	0,8382	0,1995	-0,1202	-2,4584	2,4118	-0,7648	0,3932
5307B	1,5376	-0,7256	0,6012	1,1361	-0,6631	-0,1423	-1,7911	3,3624	-0,7433	0,9197
5308A	-0,0518	5,4120	0,2947	-0,8620	-1,0564	-0,9655	0,7486	0,3183	-0,3621	0,1551
5308B	-0,0233	1,0187	-1,5938	0,5225	-0,6787	-0,0251	-1,8141	2,7385	-1,1226	-1,2354
5309A	1,4160	0,8912	0,4821	-1,0897	-0,9432	-0,3041	0,5989	-0,7606	-1,3516	-0,1904
5309B	3,0073	-0,2240	-1,6616	0,9172	-0,4011	-0,8121	0,4378	-0,7988	2,0859	2,2583
5410A	-1,4297	-0,6597	0,6254	0,7038	1,0707	-0,3942	0,9915	0,1306	-0,0989	0,4447
5410B	0,8095	-0,5992	-1,4219	2,1455	1,4928	-0,0158	0,5943	-0,8580	-0,8056	-0,3855
5111A	-1,6642	-1,2257	-1,0798	1,6741	-0,8092	0,0083	-0,2368	-0,2390	0,3617	-0,6414
5111B	-1,3127	-0,7411	0,0066	-1,1496	-0,4423	-0,1580	-0,3056	0,3188	0,4028	0,9177
5412A	-1,3246	-0,7352	-0,3343	0,5628	0,2061	-0,3334	0,4706	0,0291	-0,2086	-0,4405
5412B	-0,0284	-1,0226	-1,8694	-1,0604	-0,8463	-0,0940	-0,0924	-0,4240	0,2951	0,2461
5313A	-1,0872	0,2757	-0,2939	3,0492	-0,7230	-0,7365	-0,9248	-0,7228	-0,6429	0,0595
5313B	0,4299	-0,8071	0,8730	-0,8607	0,2256	-1,1080	-0,6373	-0,4907	1,5972	0,0618
5314A	-0,5203	1,5976	0,2216	1,3888	0,6321	-0,8083	-2,4064	-3,0965	-0,3152	1,0340
5314B	-0,2087	-0,6221	0,5312	-0,7018	1,3840	-0,6203	-0,4366	-0,2412	0,1299	0,8411
5215A	-0,9685	0,6048	-2,6855	-0,1581	1,7271	-0,3941	0,6181	0,2729	-0,4965	-0,0574
5215B	-0,6991	0,0311	1,0350	0,1781	-0,5656	-0,5069	1,2851	0,8727	0,7282	0,9300
5516A	-1,2286	0,7721	-1,1498	-0,4175	-0,9599	-0,7502	0,1962	0,3814	0,3511	0,0010
5516B	1,6968	0,0198	-1,4821	-1,1060	1,2754	-1,4991	0,7844	0,1852	1,0935	-2,6342
5217A	-1,1310	-0,3076	-0,0293	-1,2837	-0,4197	-0,6045	-1,8356	0,3835	0,2475	0,0167
5217B	0,1514	0,1759	-1,6238	-0,5992	-0,1099	-0,9626	-1,2036	-0,7526	1,0194	-0,8555
5218A1	-0,1920	1,1087	0,8329	0,3050	-0,4350	-1,2259	0,4746	-0,5625	0,0279	1,8232
5218B	0,2600	-0,2915	0,8550	-0,6348	1,2261	-0,9080	1,0321	0,3740	-0,3873	0,4590
5219A	-1,1048	-0,5790	0,6217	-0,3836	-0,2305	-0,4539	0,4876	0,8828	1,0041	0,0279

Determinación de metales pesados en suelos de Medina del Campo

MUESTRA	COMPONENTE PRINCIPAL									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
5219B	-1,0731	-0,3882	-0,5295	0,9657	-0,8627	-0,4910	0,1103	0,4416	0,3003	1,3934
5220A	-1,0202	0,1317	0,7044	-1,0876	0,7019	-0,7993	-0,7732	-0,2193	0,0700	0,0385
5220B	-1,3148	0,5906	0,8568	-1,1939	-0,8683	-0,6263	-0,4109	0,2731	-0,1690	0,6489
5121A	-0,4695	-0,0074	0,8194	-0,1022	0,4573	-0,0898	0,2224	0,4065	-0,4037	-0,8404
5121B	-0,0315	0,3797	0,7178	1,0365	1,3482	0,2035	0,6826	0,0784	0,3329	0,6062
5122A	0,8728	0,2898	0,5320	-1,2094	0,9006	3,6864	-1,1572	0,4945	1,2494	1,3115
5122B	0,4820	0,4195	0,7626	-0,0129	0,6468	0,2934	0,0733	0,3902	0,6243	0,7036
5123A	0,1884	1,3668	0,5205	-0,7224	-1,0664	2,4371	-1,0546	-0,2588	1,4377	-2,1951
5123B	0,1631	1,2417	0,7249	2,7017	-0,4033	1,1977	0,2429	-0,7959	1,3578	-2,4142
5424A	-0,1412	0,2462	0,0458	-0,3866	1,4945	0,2811	0,0641	0,6586	0,3457	0,2690
5424B	-0,4266	0,3440	0,4536	0,3609	1,4357	2,0003	-0,6422	-1,5465	1,4064	-0,2052
5125A	0,8521	0,5760	0,3412	0,0652	1,3464	0,8775	0,7043	0,9396	-1,3794	-0,8693
5125B	0,7016	0,0800	0,4435	-0,3812	1,7247	1,2401	0,5304	0,1153	-2,0421	1,3728
5126A	-1,0505	-0,6968	0,5679	-0,9250	1,9652	-0,6033	-0,2328	0,1639	-0,0224	-1,0668
5126B	-0,3113	0,0454	0,6295	0,2629	2,4910	-1,0144	-0,1287	0,1658	0,0207	-1,0227
5327A	1,1828	-0,2807	0,8805	0,2084	-0,1576	-0,7967	-0,1528	-0,4046	-1,7404	-0,7277
5327B	1,9574	-0,6450	1,1510	0,4129	-0,8002	-1,3817	0,1639	0,8535	3,2279	-0,1446
5328A	0,9348	-1,6766	0,8746	-0,7292	-0,9806	-0,5378	0,2986	-0,6885	-0,6066	-2,1031
5328B	1,4408	-0,5529	0,9223	0,0992	-0,8700	-0,4785	-0,1699	-1,0277	-1,9530	-1,7111
5329A	-0,6058	-0,6082	0,7383	-0,0182	0,1615	0,8462	-0,9757	-0,4088	-0,2235	0,2066
5130A	-0,1019	-0,6009	0,8195	-0,7519	-1,1078	1,2809	-0,9156	-0,8034	-0,7612	0,0572
5130B	-0,1540	-0,7107	-2,0959	-0,7197	-0,8217	1,4950	-0,6195	-1,2546	-1,3255	0,5747
5331A	0,7812	-0,5340	0,8811	-0,7734	-0,9403	-0,4459	-0,5707	-1,3048	-0,3062	0,6085
5331B	0,6407	-0,8990	0,9846	-0,1031	-0,9577	-0,1967	0,3492	-0,7082	-1,7261	0,5646
5332A	-0,6120	-0,2849	-0,0465	-0,0795	-0,9964	-0,0896	0,0590	-0,6735	0,5058	-0,3024

Metales pesados y arcillas

Tabla A.1.11: Valores de los componentes en cada muestra. Metales pesados y arcillas

MUESTRA	COMPONENTES PRINCIPALES				
	1	2	3	4	5
5102A	-0.7206	0.2383	-0.5916	1.1792	0.6652
5102B	-0.8598	-0.5753	-0.9698	1.2828	-0.5059
5104A	0.1745	0.0940	-0.5070	-0.8229	-1.3659
5104B	-0.5996	-0.2178	-0.6364	-0.4320	-1.1292
5205A	-1.3594	0.2334	-0.0692	-0.5261	0.0099
5306A	0.8595	0.9950	2.2055	1.4591	0.9840
5306B	0.1645	1.0470	-0.9250	0.8195	0.4219
5307A	0.7067	1.2155	-1.3075	1.5393	-0.0901
5307B	0.6403	1.1734	-2.0679	1.3742	-0.3671
5308A	0.3156	-0.4706	3.2057	1.5660	-3.1024
5308B	0.1257	1.1016	-0.0017	0.3871	-1.2881
5309A	1.2810	-0.0453	0.3613	0.5759	0.3429
5309B	2.1185	1.7376	0.2440	0.0626	0.6235
5410A	-1.8587	-0.2053	-0.8770	-0.4997	0.0655
5410B	0.4092	1.1138	-0.7480	0.0783	0.2640
5111A	-1.4933	1.1573	-1.5382	-0.1716	-0.8236
5111B	-1.2938	0.4283	1.8104	-0.2883	0.1698
5412A	-1.6418	0.4844	-0.9439	-0.0038	0.0349
5412B	-0.2523	1.5376	0.6729	-0.0499	1.2394
5313A	-0.2779	1.2413	-0.7380	-0.7930	-2.3270
5313B	0.1655	-0.0047	0.5604	-1.2111	1.1556
5314A	1.2513	-0.5509	0.3519	-0.9587	-1.2880
5314B	-0.6356	-0.2800	-0.2671	-0.0466	1.4113
5215A	-1.2966	0.7970	2.5243	-0.0727	0.1181
5215B	-1.2560	0.2527	-0.1701	-0.3979	-0.5759
5516A	-1.5432	1.0219	-0.0697	0.8395	-0.4486
5516B	0.2828	0.7932	1.0805	-0.1299	1.9461
5217A	-0.7122	0.1874	0.5976	-0.7216	0.4467
5217B	0.4202	1.1439	1.6714	-1.0307	0.5410
5218A1					
5218B	-0.3660	-0.4301	0.8240	-1.3960	0.9635
5219A					
5219B	-1.1360	1.2757	1.1576	-0.2188	-1.2776
5220A	-1.1140	-2.2665	0.4433	2.0481	0.6702
5220B	-1.3028	-1.5802	0.3336	2.1427	-0.2234
5121A	-0.4207	-0.9378	-0.3537	-0.8539	-0.1220
5121B	0.2443	-1.4890	-0.1922	-1.7526	-0.7213
5122A	1.9683	-1.5570	0.2708	0.2904	0.5753
5122B	0.5063	-0.8956	-0.1079	-0.5699	-0.0928
5123A	1.5676	-0.5915	0.7519	0.2550	-0.9887
5123B	1.1466	-0.1862	-0.5498	-0.5955	-2.5842
5424A	-0.1013	-1.0791	0.3782	-1.1062	0.3517
5424B	0.9630	-1.8765	-0.0558	-1.1528	-0.2653
5125A	0.3190	-2.1360	-0.1897	2.9186	0.2960
5125B					
5126A	-1.3342	-1.0055	-0.0435	-0.9635	1.3598

Determinación de metales pesados en suelos de Medina del Campo

MUESTRA	COMPONENTES PRINCIPALES				
	1	2	3	4	5
5126B	-0.6685	-1.5050	-0.6337	-1.0350	0.5733
5327A	1.0344	-0.0795	-0.4530	-0.3767	0.2796
5327B	0.8648	0.4783	-0.4139	-0.8171	0.1339
5328A	0.4848	0.4973	-0.3594	-0.4577	1.2938
5328B	1.4959	0.1870	-0.4718	-0.2086	0.3462
5329A	0.2588	-0.9801	-0.4822	-1.0274	-0.0449
5130A	0.6792	-0.4459	-0.8259	0.4090	0.2541
5130B	0.4936	0.8344	-0.3049	0.9383	0.8483
5331A	0.9168	0.0949	-0.1715	-0.0443	0.7502
5331B	0.3856	0.0291	-1.4084	0.5669	0.4965
5332A					

BIBLIOTECA VIRTUAL





