



UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA

Departament de Química
Unitat de Química Analítica

DISPONIBILIDAD DE METALES TÓXICOS EN SITIOS CONTAMINADOS.

Aplicaciones y limitaciones de la fraccionación en la
determinación de gradientes de polución.



Gustavo Pérez González
Abril 2005



UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA

Departament de Química
Unitat de Química Analítica

DISPONIBILIDAD DE METALES TÓXICOS EN SITIOS CONTAMINADOS

Aplicaciones y limitaciones de la fraccionación en la
determinación de gradientes de polución

Centre Grup de Tècniques de Separació en Química

Memoria presentada por **Gustavo
Pérez González** para aspirar al grado
de Doctor en Química

Abril de 2005



Universitat Autònoma de Barcelona

Departament de Química
Unitat de Química Analítica
Centre Grup de Tècniques de Separació en Química (GTS)

Manuel Valiente Malmagro, Catedrático de Química Analítica del Departamento de Química de la Universitat Autònoma de Barcelona,

CERTIFICA: Que los estudios descritos en la presente memoria bajo el título, “**Disponibilidad de metales tóxicos en sitios contaminados. Aplicaciones y limitaciones de la fraccionación en la determinación de gradientes de polución**” que presenta el Licenciado Gustavo Pérez González para optar al Grado de Doctor en Química, han sido realizados bajo mi dirección.

Y para que así conste, firmo la presente certificación en Bellaterra, a 26 de abril de 2005

Manuel Valiente Malmagro

Miembro de:



XARXA DE CENTRES
DE SUPORT
A LA INNOVACIÓ
TECNOLÒGICA
Red de Innovación

Edifici C – Campus de la UAB
08193 Bellaterra (Cerdanyola del Vallès) – Barcelona. Spain
Tel.: 34 – 93 581 29 03 – 34 – 93 581 21 23 – 34 – 93 581 34 75
Fax: 34- 93 581 23 79
gts@uab.es – <http://gts.uab.es/gts>



UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA

Departament de Química

Unitat de Química Analítica. Centre GTS

Los estudios que recoge la presente memoria significan el inicio de una nueva línea de investigación en el campo medioambiental sobre disponibilidad y movilidad de metales pesados en suelos y sedimentos, dentro de las líneas de investigación en desarrollo en el Centro de Técnicas de Separación en Química, GTS, de la Universidad Autónoma de Barcelona. Dichos estudios forman parte de los siguientes proyectos de investigación:

- "Development of Improved Detection Systems for Monitoring of Toxic Heavy Metals in Contaminated Groundwater and Soils". DIMDESMOTOM; EVK1-CT-19999-00002 (DGXII Programme Environment. Commission of the European Communities); 2000-2003.
- Técnicas de Separación Avanzadas. Procesos Integrados de Purificación de Productos Químicos y Tratamiento de Aguas y Suelos Contaminados (PPQ2002-04267-C03-01) 2003-2005.

Igualmente desearía agradecer:

- A la Universitat Autònoma de Barcelona por la concesión de una beca para la formación del personal investigador DRG/UAB así como también de una bolsa de viaje para becarios predoctorales del programa de formación de investigadores de la UAB para realizar una estancia de tres meses en la Universidad de Vigo.
- A la red de investigación SENSPOL por la concesión de una beca para la formación de personal investigador para realizar una estancia en el centro de Biotecnología de Cranfield, Inglaterra.
- Al Proyecto Europeo DIMDESMOTOM y los miembros del consorcio, por proporcionar la oportunidad de desarrollar una investigación científica dentro del campo de medioambiente y financiar diferentes asistencias a congresos.
- A los diversos servicios científico-técnicos que han contribuido a que la presente tesis se realice, entre ellos el CACTI de la Universidad de Vigo, los servicios científicotécnicos de la Universidad de Barcelona y el Laboratorio de ICP-MS de la Universidad Autónoma de Barcelona.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE GENERAL.....	i
SUMMARY.....	5
1. INTRODUCCIÓN.....	14
1.1. EL PROBLEMA MEDIOAMBIENTAL DE LOS SUELOS Y SEDIMENTOS.....	14
1.2. SUELOS Y SEDIMENTOS CONTAMINADOS CON METALES PESADOS.....	17
1.2.1. Fuentes contaminantes.....	18
1.2.2. Consecuencias de la contaminación de suelos y sedimentos.....	22
1.3. TOXICIDAD DE LOS METALES PESADOS.....	23
1.3.1. Arsénico.....	25
1.3.2. Cadmio.....	26
1.3.3. Cinc.....	27
1.3.4. Cobre.....	28
1.3.5. Cromo.....	28
1.3.6. Níquel.....	29
1.3.7. Plomo.....	29
1.4. MOVILIDAD Y BIODISPONIBILIDAD.....	30
1.4.1. Factores influyentes sobre la movilidad de los contaminantes.....	31
1.5. LEGISLACIÓN MEDIOAMBIENTAL REFERENTE A SUELOS Y SEDIMENTOS.....	36
1.5.1. Legislación medioambiental europea referente a suelos y sedimentos.....	38
1.5.2. Legislación medioambiental estatal referente a suelos y sedimentos.....	42
1.6. ESPECIACIÓN QUÍMICA.....	43
1.6.1. Fraccionación química.....	46
1.6.1.1. Fracción soluble.....	46
1.6.1.2. Fracción intercambiable.....	47
1.6.1.3. Fracción asociada a los carbonatos.....	48
1.6.1.4. Fracción asociada a los óxidos de Fe y Mn.....	49
1.6.1.5. Fracción asociada a la materia orgánica y sulfuros.....	52
1.6.1.6. Fracción residual.....	53
1.6.2. Esquemas de extracción secuencial (SES).....	54
1.6.2.1. Aplicaciones de los SES.....	57
1.6.2.1.1. SES aplicados a sedimentos.....	59
1.6.2.1.2. SES aplicados a suelos.....	59
1.6.2.1.3. SES aplicados a otras matrices.....	59
1.6.2.2. SES de tessier y del BCR.....	59
1.6.2.3. Limitaciones de los SES.....	60
1.6.2.4. Harmonización de los procesos de extracción secuencial.....	62
1.6.2.5. Esquemas de extracción secuencial alternativos.....	63
1.6.2.5.1. SES acelerados por ultrasonidos.....	63
1.6.2.5.2. SES acelerados por microondas.....	64
1.6.2.5.3. Otras alternativas para acelerar los SES.....	65
1.7. TOMA DE MUESTRAS.....	67
1.7.1. Fuentes de error en la toma de muestra.....	68
1.7.2. Estrategias generales para la toma de muestra.....	69
1.8. CARACTERIZACIÓN DE SUELOS Y SEDIMENTOS.....	71
1.8.1. pH.....	72
1.8.2. Capacidad de intercambio catiónico.....	73
1.8.3. Porcentaje de saturación de bases.....	74
1.8.4. Materia orgánica.....	74
1.8.5. Porcentaje de carbonatos.....	74
1.8.6. Conductividad eléctrica.....	75
1.9. OBJETIVOS.....	75
BIBLIOGRAFÍA.....	77

2. EXPERIMENTAL	92
2.1. REACTIVOS	92
2.1.1. Reactivos para la preparación de patrones	92
2.1.2. Reactivos para el tratamiento de las muestras mediante el ses y extracciones simples.....	93
2.1.3. Reactivos para la caracterización de las muestras.....	93
2.2. DISOLUCIONES	93
2.3. SOFTWARE INFORMÁTICO	94
2.4. INSTRUMENTACIÓN.....	94
2.4.1. Técnicas analíticas utilizadas para la determinación de los analitos en estudio	96
2.4.1.1. Espectrofotometría de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)	98
2.4.1.1.1. Parámetros instrumentales	99
2.4.1.2. Espectrometría de masas por plasma acoplado inductivamente (ICP-MS).....	101
2.4.1.2.1. Parámetros instrumentales	103
2.4.1.3. Fluorescencia de rayos X.....	104
2.4.1.3.1. Parámetros instrumentales	105
2.4.2. Instrumentación analítica para el tratamiento de muestras	106
2.4.2.1. Microondas	108
2.4.2.1.1. Parámetros instrumentales	109
2.4.2.2. Ultrasonidos.....	109
2.4.2.2.1. Baño de ultrasonidos	109
2.4.2.2.2. Sonda de ultrasonidos	109
2.4.2.3. Parámetros instrumentales.....	110
2.5. HERRAMIENTAS DE ANÁLISIS ESTADÍSTICO MULTIVARIABLE	110
2.5.1. Análisis en componentes principales	111
2.5.2. Análisis de conglomerados jerárquicos.....	114
2.6. HERRAMIENTAS GEOESTADÍSTICAS.....	115
2.7. PROCEDIMIENTOS DE EXTRACCIÓN QUÍMICA SELECTIVA	116
2.7.1. SES del BCR y del SM&T	116
2.7.2. Fracción soluble en ácido (F1).....	117
2.7.3. Fracción reducible (F2)	117
2.7.4. Fracción oxidable (F3)	117
2.7.5. Fracción residual (F4). Método convencional	118
2.7.6. Fracción residual (F4). Método acelerado por MW.....	121
2.7.7. Metodología monoetapa	121
2.7.8. Extracciones simples	121
2.7.8.1. CaCl ₂	122
2.7.8.2. NaNO ₃	122
2.7.8.3. HAcO	123
2.7.8.4. EDTA	123
2.7.8.5. HCl.....	123
2.7.9. Estimación de la movilidad a largo plazo (MOB)	123
2.8. MUESTRAS ANALIZADAS.....	124
2.8.1. Materiales de referencia certificados (CRMs).....	125
2.8.1.1. Pre-tratamiento y conservación de los CRMs	127
2.8.1.2. Pre-tratamiento y conservación de las muestras de Salsigne	127
2.8.1.3. Pre-tratamiento y conservación de las muestras de la autopista C-58.....	128
2.9. CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS.....	129
2.9.1. pH	129
2.9.2. Conductividad eléctrica	129
2.9.3. Carbonatos.....	130
2.9.4. Materia orgánica	131
BIBLIOGRAFÍA	132

3. VALIDACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS.....	140
3.1. INTRODUCCIÓN.....	140
3.1.1. Trazabilidad, incertidumbre y materiales de referencia certificados.....	141
3.1.2. Verificación de la trazabilidad.....	144
3.2. VALIDACIÓN DE LOS PROCEDIMIENTOS.....	147
3.2.1. Validación de la metodología analítica.....	147
3.2.1.1. Determinación de metales mediante ICP-OES e ICP-MS.....	147
3.2.2. Validación del BCR-SES y SM&T-SES.....	153
3.2.2.1. Validación de la fracción soluble en ácido.....	153
3.2.2.2. Validación de la fracción reducible.....	156
3.2.2.3. Validación de la fracción oxidable.....	159
3.2.3. Validación de SES acelerados.....	161
3.2.3.1. Validación de los SES acelerados por procesos monoetapa.....	161
3.2.3.1.1. Validación de la fracción reducible.....	162
3.2.3.1.2. Validación de la fracción oxidable.....	163
3.2.3.2. Validación de los SES acelerados por ultrasonidos.....	165
3.2.3.2.1. Validación del SM&T-SES mediante baño de ultrasonidos.....	165
3.2.3.2.2. Validación del SM&T-SES mediante sonda de ultrasonidos.....	166
3.2.3.3. Comparación de SES acelerados.....	170
3.2.4. Validación del contenido pseudototal.....	173
3.2.4.1. Método de digestión convencional por reflujo.....	173
3.2.4.2. Método de digestión acelerado por microondas.....	175
3.2.4.3. Comparativa del proceso convencional y el proceso acelerado.....	184
3.2.5. Validación de las extracciones simples.....	185
3.2.5.1. Validación de HAcO 0.43 mol·l ⁻¹	185
3.2.5.2. Validación de EDTA 0.05 mol·l ⁻¹	185
3.2.5.3. Validación de CaCl ₂ 0.01 mol·l ⁻¹	186
3.2.5.4. Validación de NaNO ₃ 0.05 mol·l ⁻¹	187
3.3. CONCLUSIONES.....	187
BIBLIOGRAFÍA.....	190
4. APLICACIONES DE LOS SES. ANÁLISIS MULTIVARIABLE Y GEOESTADÍSTICA.....	196
4.1. INTRODUCCIÓN.....	196
4.2. DESCRIPCIÓN DEL ASENTAMIENTO MINERO DE SALSIGNE.....	198
4.3. APLICACIÓN DEL SM&T-SES AL ESTUDIO DE SUELOS Y SEDIMENTOS CONTAMINADOS DE UN ASENTAMIENTO MINERO.....	200
4.3.1. Caracterización fisicoquímica. Parámetros edafológicos.....	201
4.3.2. Contenido pseudototal de metales pesados y componentes mayoritarios.....	202
4.3.3. Fraccionamiento de los metales pesados.....	207
4.3.3.1. Fraccionación de As.....	210
4.3.3.2. Fraccionación de Cd.....	212
4.3.3.3. Fraccionación de Cu.....	213
4.3.3.4. Fraccionación de Ni.....	214
4.3.3.5. Fraccionación de Pb.....	215
4.3.3.6. Fraccionación de Zn.....	216
4.3.4. Porcentajes de labilidad.....	218
4.4. ANÁLISIS ESTADÍSTICO MULTIVARIABLE.....	220
4.4.1. Transformación de los datos.....	220
4.4.2. PCA y HCA aplicado sobre los contenidos pseudototales de metales.....	223
4.4.3. PCA y HCA aplicado sobre los contenidos de la fracción soluble en ácido.....	226
4.4.4. PCA y HCA aplicados sobre los contenidos de la fracción reducible.....	228
4.4.5. PCA y HCA aplicados sobre los contenidos de la fracción oxidable.....	230
4.4.6. Fraccionación promedio en los grupos de muestras resultantes del análisis multivariable.....	233
4.5. APLICACIÓN DE LA GEOESTADÍSTICA AL ÁREA DE SALSIGNE.....	237
4.5.1. Distribución espacial de los contaminantes.....	239
4.5.1.1. Distribución espacial horizontal de As.....	239

4.5.1.2. Distribución espacial horizontal de Cd	240
4.5.1.3. Distribución espacial horizontal de Cu	241
4.5.1.4. Distribución espacial horizontal de Ni	241
4.5.1.5. Distribución espacial horizontal de Pb	242
4.5.1.6. Distribución espacial horizontal de Zn	242
4.6. CONCLUSIONES	250
BIBLIOGRAFÍA	252
5. SES APLICADOS A SEDIMENTOS DEPOSITADOS EN ARCÉN DE AUTOPISTA	258
5.1. INTRODUCCIÓN	258
5.1.1. Sedimentos depositados	260
5.1.2. Composición y fuentes contaminantes de sedimentos depositados	262
5.1.2.1. Neumaticos	262
5.1.2.2. Frenos	262
5.1.2.3. Degradación del pavimento	263
5.1.2.4. Otros	263
5.1.3. Objetivo específico	263
5.2. DESCRIPCIÓN DEL ÁREA EN ESTUDIO. C-58 (TERRASSA-BARCELONA)	263
5.3. APLICACIÓN AL ESTUDIO DE SEDIMENTOS DEPOSITADOS EN LA C-58	266
5.3.1. Caracterización fisicoquímica. parámetros edafológicos	266
5.3.2. Contenido pseudototal de metales pesados y componentes mayoritarios en las muestras de sedimentos	268
5.3.2.1. Un balance de masas tentativo	273
5.3.2.2. Valores medioambientales guía	274
5.3.2.3. Factores de enriquecimiento (Concentration Enrichment Ratio, CER)	277
5.3.3. Fraccionamiento de los metales pesados	280
5.3.3.1. Fraccionación de Al	283
5.3.3.2. Fraccionación de Cd	284
5.3.3.3. Fraccionación de Cr	286
5.3.3.4. Fraccionación de Cu	287
5.3.3.5. Fraccionación de Ni	288
5.3.3.6. Fraccionación de Pb	290
5.3.3.7. Fraccionación de Zn	291
5.3.3.8. Valores medioambientales guía	293
5.3.3.9. Factores de enriquecimiento del contenido movilizable	295
5.3.4. Porcentajes de labilidad	296
5.3.5. Extracciones simples de metales pesados	300
5.3.5.1. Estudios de movilidad a largo plazo	304
5.3.6. Relación entre extractantes	307
5.4. CONCLUSIONES	314
BIBLIOGRAFÍA	317
6. ESTUDIOS DE READSORCIÓN Y REDISTRIBUCIÓN	324
6.1. INTRODUCCIÓN	324
6.1.1. Aproximaciones al estudio de la readsorción	325
6.1.1.1. Fases modelo sintéticas	325
6.1.1.2. Sedimentos naturales dopados con fases modelo sintéticas	326
6.1.1.3. Método de la adición estándar	327
6.1.2. Objetivo específico	329
6.2. READSORCIÓN EN EL BCR-SES	329
6.2.1. Fraccionación de crms empleando el BCR-SES	330
6.2.2. Readsorción en el BCR-SES convencional	332
6.2.3. Readsorción en el BCR-SES acelerado por procesos monoetapa	336
6.3. READSORCIÓN EN EL SM&T-SES	340
6.3.1. Fraccionación de CRMs empleando el SM&T-SES	341

6.3.2. Readsorción y redistribución en el SM&T-ses convencional.....	345
6.3.3. Readsorción en las variantes aceleradas del SM&T-SES	357
6.3.3.1. Readsorción en el SM&T-SES acelerado por procesos monoetapa	359
6.3.3.2. Readsorción en el SM&T-SES acelerado por ultrasonidos	360
6.3.4. Readsorción en muestras reales. Aplicación del SM&T-SES convencional y la variante acelerada por procesos monoetapa	365
6.4. CONCLUSIONES	371
BIBLIOGRAFÍA.....	374
7. CONCLUSIONES GENERALES.....	381
8. ANEXOS.....	
Anexo 1	
Acrónimos.....	393
Anexo 2	
Índice de Figuras y Tablas.....	399
Anexo 3	
G. Pérez, M. Valiente, <i>Determination of pollution trends in abandoned mining site by application of a multivariate statistical analysis to heavy metals fractionation using SM&T-SES</i> . Journal of Environmental Monitoring. 2005,7,29-35.....	411
Anexo 4	
G.Pérez, M. Valiente, C. Bendicho, <i>Assessment of readsorption during the chemical extraction of metals from soil and sediment CRMs. A comparison of single extractions, ultrasonic and conventional sequential extractions</i> . submitted to Journal of Environmental Monitoring.....	423
Anexo 5	
G. Pérez, M. Valiente, <i>Comparison of leaching test applied over roadside sediments. Assessment of heavy metals remobilisation by fractionation</i> . To be submitted.....	435
Anexo 6	
SENSPOL Technical Meeting, Sevilla (Proceedings).....	451

SUMMARY

SUMMARY

Sequential Extraction Schemes, commonly named SES, have been widely applied during last years in order to provide information on heavy metals (HMs) availability, mobility or persistence on different pollution sources such as improper waste dumping, incidental accumulation, agricultural chemicals, abandoned industrial activities and atmospheric fallout. For risk assessment purposes, the HMs mobility and their related availability are of a major importance since toxicity is directly related to such features. Moreover, as it is well known, pseudototal HMs content, used as indicator by actual environmental policies along E.U., does not provide a correct information on available amounts of HMs and it will only represent the worst possible situation overestimating the actual hazard and ignoring the risk under specific situations. Consequently, there is a need for a methodology able to provide information about reactivity or mobility of pollutants. In this sense, sequential extraction schemes (SES), became a common evaluative and informative tool by providing details on the distribution or partitioning of HMs in soils and sediments, what it is directly related to the prediction of their mobility.

This methodology is based on the process known as fractionation, where a sequential series of selective extractant reagents with an increasing extractant power is employed. The goal of this procedure is to selectively dissolve or solubilise the different solid phases or mineralogical fractions in order to gain knowledge of how is HMs partitioning among the various geochemical phases. Such knowledge allows for a better insight into the mechanisms of HMs retention and release involved in the process of migration and decontamination, thus providing an evaluation of availability, mobility or persistence. From the large number of applied SES, the BCR-SES and SM&T-SES have been selected due to their harmonization, standardization characteristics and availability of certified reference materials (CRMs), having either certified or indicative trace metal contents of the different fractions released when applying a specific SES. CRMs will thus provide a validation of our experimental procedure.

Considering the heavy metal pollution studied along the present thesis, SES have been used with two different objectives: i) to provide an additional value to the characterization of anthropogenic pollution by SES application to samples of different geological sites, and ii) elucidation of the SES drawbacks, such as readsorption, redistribution, and time consuming by SES application to different CRMs. Concerning the readsorption and redistribution drawbacks, not only the conventional version of both SES, BCR and SM&T, have been characterised in terms of readsorption and redistribution but also accelerated versions by means of ultrasonic extractions or single extractions procedures.

METHODOLOGY VALIDATION

Prior the application to either CRMs or real samples, the different SES procedures were validated. In this concern, the three steps of both SES were validated by determining the traceability against two CRMs, BCR 601 and 701, obtaining a good accuracy, what suggests similar results to be obtained in other laboratories using the same protocols applied to the same samples, i.e, intercomparison of laboratories. In the case of the accelerated SES, a reduction on the traceability is observed when using single extractions, while the ultrasonic accelerated version demonstrated higher deviation from traceability, probably due to the different effect of the sonication on the extraction of each metal.

Additionally, as part of the validation methodology and considering the time consuming drawback, a microwave accelerated pseudodigestion was considered in order to replace the laborious evaluation of the residual fraction by the conventional reflux methodology. Thus, and after validation of an optimized microwave pseudodigestion, the conventional method was substituted. The process optimization by experimental design considered three factors and three levels to assess their effect over the HMs recoveries. From the studied parameters, it was observed a general increase of the different HMs recoveries when temperature and time increased. However, depending on microwave material life-time or reagents cost, different pseudodigestion conditions can be applied. In any case, up to twelve samples can be simultaneously digested in 15 minutes by the microwave procedure, depending on the organic carbon sample content. Using the reflux method, only one sample requires 16 hours to be digested. The validation of the developed microwave digestion method results on a good traceability for all HMs tested in two CRMs, except Cr due to a probable attack on the aluminosilicate residual components where this element is located. The added value in terms of time reduction and an acceptable traceability determine the valid substitution of the conventional reflux method by the microwave pseudodigestion.

READSORPTION AND REDISTRIBUTION STUDIES

Once validated, the different versions of SES were tested against the readsorption and redistribution drawbacks using different CRMs. However, trying to limit experimental errors that could lead to readsorption and redistribution misinterpretations, only those CRMs giving traceable results to certified or indicative contents were quantitatively considered. In this sense, the readsorption extent study in the BCR-SES, both conventional and accelerated by means of single extraction, was very limited due to the lack of CRMs with certified or indicative fractionation contents and also the lack of traceability to the existing CMRs. In the SM&T-SES, readsorption was better characterised due to the availability of CRMs with certified contents. For this SES, a collection of geological matrices was employed to determine

readsorption and redistribution trends, but again, some of the employed CRMs only gave qualitative results due to the lack of certified contents. Different factors such as, carbonates, Fe and Mn oxides and organic matter content were considered as main contributors to the observed readsorptions. Also, spikes concentration and the effect of contamination charge on the remaining fractions were considered. The most important readsorption trends were detected in the acid soluble and oxidable fractions, being principally Pb and Cu in the first fraction those elements more susceptible to readsorption and redistribution towards the reducible and oxidable phase respectively. Cd demonstrates a more reduced readsorption due to its high stability in a wide pH-Eh range. When considering the accelerated versions of the different SES, ultrasonic extractions, despite being the more promising accelerating alternative of SES, is more favourable to readsorption than single extractions, which have some comparable aspects to the conventional SESs. Thus, in the ultrasonic extractions, both the new active sites on the exposed surfaces of the remaining fractions and the colloid formation due to solid disaggregation by the induced cavitation can contribute to the readsorption enhancement and thus the lack of similarity with conventional SES. For single extractions, reagent exhaustion and consumption by the precedent non attacked fractions, compared to the conventional SES, do not favours readsorption for different HMs. However, readsorption and redistribution can be considered as natural phenomena, being the availability and mobility underestimation not a real problem. As no available readsorption-free SES exists, this statement can not be properly assessed. Thus the application of SES over a wide spectrum of geological matrices is needed in order to describe and document conditions that could favour readsorption.

FRACTIONATION, CHEMOMETRICS AND GEOSTATISTICS

Concerning novel applications of SES fractionation data, the present thesis contributes to a new characterization methodology by integrating statistical analysis and geostatistics with SES fractionation data that have been applied to the study of the Salsigne site. The chemometrical analysis was carried out by means of multivariate statistical analysis of SES data in order to characterize the polluted site by determining correlations between sample contents. However, application of suitable statistical analysis to SES raw data of HMs concentration in mining polluted soils requires from a previous Box-Cox transformation of the strongly skewed data to effectively normalise such data and diminishing the negative effect of outliers. Data were processed by applying Principal Component Analysis (PCA) as well as Hierarchical Cluster Analysis (HCA) in order to gain knowledge on the distribution of pollutants by detecting similarities and differences between the data. Factor analysis was performed by evaluation of principal components and computing the eigenvectors higher than 1 (Kaiser Criterion). Varimax normalized algorithm, which allows an easier interpretation of principal component by both maximizing

the variance of the extracted factors and reducing uncertainties that accompany initial unrotated factor loadings, was employed. In addition, HCA was applied using Ward's method of agglomeration and squared Euclidean distance as the measurement of similarity. Along the studied areas surrounding the ditches network, it is possible to distinguish three groups of samples having a general increase of metal pollution through the network that enhances mobility and availability of the studied HMs. Some areas at the middle of ditches network can be identified as punctual hot spots with an abnormal amount of a single element related to former waste and slag disposal areas. Cd, Cu and Zn were those elements with extreme mobility.

The application of geostatistics to the Salsigne study has provided HMs horizontal distribution maps that allow identifying hot spots and potential hazardous areas and also to reduce the sampling area and thus, the economical costs of initial monitoring when environmental impact assessment is needed. Geostatistics, based on the regionalized variables theory, needs the adjustment of a semivariogram for the corresponding evaluation of the spatial distribution when using the kriging methods; a family of least squares regression algorithms. Once transformed and verified that the data follow a normal distribution, and also the corresponding semivariograms were adjusted, the distribution maps are obtained. The main novelty of this study concerns with the integration of fractionation data with geostatistics to obtain horizontal maps of mobility or availability, for the fraction data selected, and using a limited number of samples. In these sense, an important gain of knowledge with the information provided is achieved. In other words, for a more accurate risk assessment, hazardous or hot spot areas can be further delimited by considering the available content obtained by the selected fraction conditions rather than the pseudototal content. In the Salsigne study, the preliminary data showed that within the most polluted surfaces close to warehouse area, S1, S2 and S9, depending on the environmental conditions reflected by the SES, different punctual contamination sources can be identified for As, being greatly reduced the availability under oxidizing conditions. Other observed and remarkable trend is that of Zn, showing a more diffuse contamination, thus delimiting or extending the monitored and treated area.

SEQUENTIAL EXTRACTION vs. SINGLE EXTRACTIONS

Regarding SES application to roadside sediments, this study presents a complete analytical procedure, including sampling, sample treatment, characterisation, analysis and statistical data treatment. The obtained results show an enhanced anthropogenic contribution of Cd, Cu, Pb and Zn, while other metals such as Cr and Ni demonstrate a more likely lithogenic contribution. This anthropogenic contamination has been characterized using different parameters, mainly fractionation data, environmental guideline

values, concentration enrichment ratios and lability percentages. These parameters correct factors such as geochemical variability, which would affect the estimation of a potential environmental impact due to the HMs pollution. The combined use of these parameters lead to a better characterization of the real available HM content, indicating the need for specific action related to sample pollution degree.

When using single extractions, additional information of metal binding to the roadside sediment matrix can be obtained (adsorption-desorption, redox, complexation, dissolution-precipitation processes). When studying C-58 roadside sediments, neutral salts extracting solutions were observed to be limitedly applicable to highly polluted samples, while acidic and complexing extractants identify the HMs that are better extracted either by acidification or by complexation processes. For labile elements, such as Cd and Zn, both processes occur in the same degree. The combined data of fractionation and single extractions allow considering the short and long term mobility. From the obtained data and depending on the buffering capacity of the sample, Zn is characterized as the most mobile element. Also, when normalizing to the released pseudototal contamination, Ni becomes another labile element. When comparing the employed extractants, HCl extraction procedure becomes an attractive and recommended alternative to sequential extractions in order to perform quick qualitative monitoring tests, especially for those HMs identified as anthropogenically enhanced. This statement is based on i) minimal Al removal from aluminosilicate matrix, ii) a recovery not influenced by the CaCO_3 content, iii) the comparability to the labile released amounts and iv) simplicity, time-efficiency and cost-effectiveness of the extraction procedure.

CAPÍTULO 1
INTRODUCCIÓN GENERAL

Índice del Capítulo 1: Introducción General.

1. INTRODUCCIÓN	14
1.1. EL PROBLEMA MEDIOAMBIENTAL DE LOS SUELOS Y SEDIMENTOS CONTAMINADOS	14
1.2. SUELOS Y SEDIMENTOS CONTAMINADOS CON METALES PESADOS	16
1.2.1. Fuentes contaminantes	18
1.2.2. Consecuencias de la contaminación de suelos y sedimentos	21
1.3. TOXICIDAD DE LOS METALES PESADOS	22
1.3.1. Arsénico	25
1.3.2. Cadmio	26
1.3.3. Cinc	27
1.3.4. Cobre	27
1.3.5. Cromo	28
1.3.6. Níquel	28
1.3.7. Plomo	29
1.4. MOVILIDAD Y BIODISPONIBILIDAD	30
1.4.1. Factores influyentes sobre la movilidad de los contaminantes	31
1.5. LEGISLACIÓN MEDIOAMBIENTAL REFERENTE A SUELOS Y SEDIMENTOS	36
1.5.1. Legislación medioambiental europea referente a suelos y sedimentos	37
1.5.2. Legislación medioambiental estatal referente a suelos y sedimentos	41
1.6. ESPECIACIÓN QUÍMICA	42
1.6.1. Fraccionación química	45
1.6.1.1. Fracción soluble	45
1.6.1.2. Fracción intercambiable	46
1.6.1.3. Fracción asociada a los carbonatos	47
1.6.1.4. Fracción asociada a los óxidos de Fe y Mn	48
1.6.1.5. Fracción asociada a la materia orgánica y sulfuros	51
1.6.1.6. Fracción residual	52
1.6.2. Esquemas de extracción secuencial (SES)	53
1.6.2.1. Aplicaciones de los SES	56
1.6.2.1.1. SES aplicados a sedimentos	58
1.6.2.1.2. SES aplicados a suelos	58
1.6.2.1.3. SES aplicados a otras matrices	58
1.6.2.2. SES de Tessier y del BCR	58
1.6.2.3. Limitaciones de los SES	60
1.6.2.4. Harmonización de los procesos de extracción secuencial	61
1.6.2.5. Esquemas de extracción secuencial alternativos	62
1.6.2.5.1. SES acelerados por ultrasonidos	62
1.6.2.5.2. SES acelerados por microondas	63
1.6.2.5.3. Otras alternativas para acelerar los SES	64
1.7. TOMA DE MUESTRAS	66
1.7.1. Fuentes de error en la toma de muestra	67
1.7.2. Estrategias generales para la toma de muestra	68
1.8. CARACTERIZACIÓN DE SUELOS Y SEDIMENTOS	70
1.8.1. pH	72
1.8.2. Capacidad de intercambio catiónico	72
1.8.3. Porcentaje de saturación de bases	73
1.8.4. Materia orgánica	73
1.8.5. Porcentaje de carbonatos	73
1.8.6. Conductividad eléctrica	74
1.9. OBJETIVOS	74
BIBLIOGRAFÍA	76

1. INTRODUCCIÓN

*“Cleaning anything involves making something else dirty,
but anything can get dirty without something else getting clean.”*

Péter's Accumulation-of-Fifth-Principle.

1.1. EL PROBLEMA MEDIOAMBIENTAL DE LOS SUELOS Y SEDIMENTOS CONTAMINADOS

La creciente importancia que en nuestros días ha adquirido el control de la contaminación del medioambiente así como las posibles vías de remediación y recuperación, viene derivado del rápido incremento de los niveles de contaminación de las últimas décadas. Éstos, a su vez, se encuentran asociados al nivel de desarrollo tecnológico e industrial de nuestra sociedad. El incremento incesante de la contaminación, ha conducido a la necesidad del estudio y comprensión de la evolución y destino de los contaminantes presentes en el medioambiente y de sus posibles efectos sobre los organismos vivos.¹ En este sentido, cabe destacar la necesidad de caracterizar la contaminación en materiales de consumo humano, de origen biológico, medioambiental, etc, priorizando la estimación de las diferentes especies contaminantes sobre la determinación de los contenidos totales. Esto es debido a que, cada vez y con menos dudas al respecto, se ha unificado la opinión acerca de la relación existente entre la toxicidad de los elementos y la forma química en la que se encuentran. De hecho, ha surgido la necesidad de desarrollar nuevas metodologías e instrumentación analítica para aislar y determinar dichas formas químicas en las que se encuentran los contaminantes. Entre ellas, cabe destacar el desarrollo de lo que hoy se conoce como especiación y también lo que hoy conocemos como protocolos de extracción secuencial. Su importancia no ha dejado de aumentar dada la información relacionada con la distribución de los elementos contaminantes que se obtiene mediante esta

metodología. El número de zonas contaminadas no hace más que aumentar cada año. Existen interesantes estudios como por ejemplo, la evolución de metales como contaminantes presentes en suelos desde la prehistoria hasta nuestros días.² Todo el mundo recuerda sucesos como los de la bahía de Minamata en Japón, la enfermedad del itai-itai, el desastre ecológico de la ruptura de la balsa de contención de la empresa minera Boliden en Alnazcollar³ que contaminó severamente la cuenca del río Guadiamar repercutiendo las consecuencias en la cuenca del río Guadalquivir, o las posibles implicaciones medioambientales de los residuos acumulados por la empresa Erquimia en el río Ebro.⁴

La contaminación antropogénica afecta a la atmósfera, hidrosfera y litosfera. El trabajo que aquí se presenta, se centra en la contaminación concerniente a la litosfera y en concreto, a la contaminación por metales pesados de suelos y sedimentos. El suelo, como parte de la litosfera, es un componente esencial del ecosistema terrestre debido a que el crecimiento de las plantas y los ciclos biogeoquímicos de los nutrientes dependen de él. Del área total de la masa del planeta, $13.07 \cdot 10^9$ Ha, únicamente un 11 % se cultiva para cosechas, mientras que un 34 % corresponde a junglas y bosques, un 31 % es de uso industrial, carreteras y centros urbanos y un 24 % se encuentra destinado al pastoreo permanentemente.⁵

El suelo puede definirse⁶ como un material de profundidad variable, con un contenido sustancial de sólidos en la superficie de la tierra que padecen cambios como consecuencia de procesos biológicos, físicos y químicos. Así, el suelo está constituido por tres fases, la sólida, la solución del suelo y la fase gas, todas ellas en contacto y continua interacción. La composición química del suelo depende de las características fisicoquímicas de los sólidos del suelo, la composición del soluto precipitante, la actividad biológica dentro de la matriz, el tiempo de contacto, etc. En el caso de los sedimentos, dicha composición es variable, dependiendo del lugar de procedencia, aunque generalmente, poseen un elevado contenido de materia inorgánica (aproximadamente un 70 %, en forma de óxidos, carbonatos, sulfuros y sulfatos).

Los sedimentos y los suelos como parte de los ecosistemas proporcionan los nutrientes esenciales (mayoritarios y minoritarios), agua, un firme anclaje y un depósito tanto para los detritos orgánicos, como para las aportaciones naturales o la deposición atmosférica. En comparación con el aire y el agua, los suelos y sedimentos son un medio más variable y complejo en su composición. Se trata de sistemas abiertos en el espacio y en el tiempo que evolucionan transformándose hasta alcanzar el equilibrio con las condiciones ambientales, permaneciendo estables a partir de ese momento. De esta

forma, pueden considerarse como sistemas depuradores, ya que son capaces de degradar o inmovilizar los contaminantes, actuando tanto como una fuente para los contaminantes, como un filtro que retarda el paso de los compuestos químicos a las aguas subterráneas o como un bioreactor en el que muchos compuestos orgánicos pueden descomponerse.

No obstante, tanto los suelos como los sedimentos, pueden degradarse debido a una serie de factores favorecidos por la acumulación de sustancias a unos niveles que causan un impacto negativo en el comportamiento de dichos suelos, provocando la pérdida parcial o total de su productividad. La contaminación, conjuntamente con otros tipos de degradación como son la erosión y la continua urbanización, es uno de dichos factores que ponen en duda la sostenibilidad de los recursos del suelo. La contaminación de suelos y sedimentos puede ser un riesgo para la salud humana cuando sustancias, potencialmente tóxicas, se mueven a través de los ecosistemas y pueden pasar a formar parte de la cadena alimenticia o de las aguas subterráneas utilizadas como depósitos para agua potable.

Al hablar de zonas contaminadas, hay que considerar no sólo los suelos que han padecido una actividad industrial continuada durante un largo periodo de tiempo, sino que también las cuencas hidrográficas que han sido ampliamente utilizadas en procesos industriales, así como los sedimentos asociados a estas cuencas, etc. La composición y cantidad de contaminantes en dichas áreas, dependerá de los procesos productivos y del tipo de sector al que pertenezca la industria.^{7,8} El desarrollo tecnológico y la consecuente industrialización de nuestra sociedad, nos conduce a la generación creciente de nuevos compuestos difícilmente biodegradables. La contaminación ligada a otros impactos medioambientales resultantes de las actividades humanas va asociada al tamaño de la población, su relativa afluencia y el nivel de desarrollo tecnológico.

$$\text{Impacto ambiental} = \text{población} * \text{afluencia} * \text{tecnología}^5$$

1.2. SUELOS Y SEDIMENTOS CONTAMINADOS CON METALES PESADOS

Por suelo o sedimento contaminado se entiende aquel cuyo estado químico se desvía de la composición normal pero que no tiene un efecto nocivo para los organismos. Al hablar de polución del suelo o del sedimento, nos referimos a la presencia de un elemento o sustancia presente en concentraciones superiores a las naturales, como resultado de la actividad humana y que por lo tanto, tiene un efecto neto negativo en el medioambiente y sus componentes.⁹ Del gran número de

contaminantes presentes en estas matrices cabe destacar los metales pesados. Se considera metal pesado, aquel elemento que tiene una densidad igual o superior a 5 gr-cm^{-3} cuando esta en forma elemental o cuyo número atómico es superior a 20 (excluyendo a los metales alcalinos y alcalino-térreos). Su presencia en la corteza terrestre es inferior al 0.1% y por lo general, menor a 0.01%. Conjuntamente, hay otros elementos químicos que aunque son metales ligeros o no metales, pueden englobarse en la misma categoría al presentar orígenes y comportamientos semejantes, caso del As, Ba y Se. Dentro del concepto de metales pesados pueden diferenciarse los

-  **Oligoelementos** o micronutrientes, aquellos que son requeridos en pequeñas cantidades, normalmente a nivel de trazas, por parte de los organismos para completar su ciclo vital. Sin embargo, estos se vuelven tóxicos al superar cierto valor límite. Principalmente As, Co, Cr, Cu, Mo, Mn, Ni, Se y Zn.
-  **Metales pesados sin función biológica** conocida, de forma que la presencia en organismos vivos conduce a disfunciones de su sistema biológico. Son altamente tóxicos y tienden a acumularse en los organismos. Básicamente Cd, Hg, Pb, Sb y Bi.

Los metales pesados forman parte de la corteza terrestre como constituyentes naturales y se distribuyen por la atmósfera, hidrosfera, litosfera y biosfera, a través de los ciclos biogeoquímicos¹⁰ tal y como se representa en la Figura 1.1.

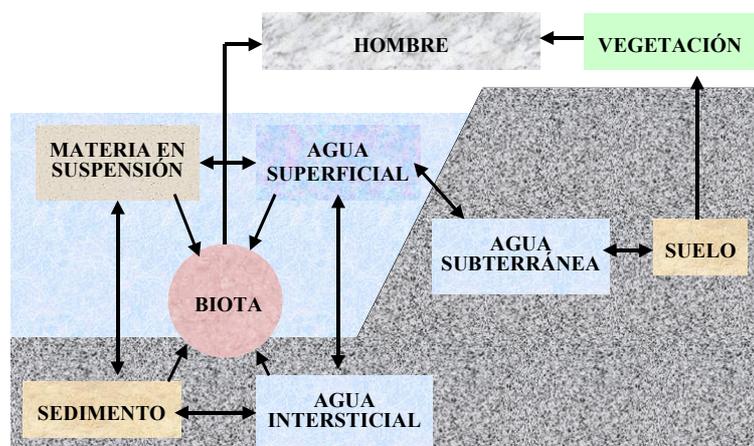


Figura 1.1. Ejemplo de un ciclo biogeoquímico

Estos ciclos surgen como resultado de distintas interacciones entre la materia y la energía. La radiación solar, los procesos cinéticos y el potencial químico (el desgaste de los minerales por causas químicas, físicas o biológicas) son, entre otros, algunas de las fuentes de energía que permiten la distribución y liberación de metales pesados. En ecosistemas agrícolas, la mayoría de los elementos traza están incluidos en un ciclo biogeoquímico postulado por Adriano,¹¹ en el que los dos componentes básicos son el suelo y la planta. Por una parte, los metales pesados son transportados por el aire (aerosoles, partículas materiales, polvos resuspendidos), o bien se introducen en el ciclo a través de la corteza terrestre (fertilizantes, pesticidas, lodos de depuración). Por otra parte, los metales se pierden a través de los tejidos de las plantas o por lixiviación y erosión. La importancia de las diferentes vías de distribución de los distintos elementos varía significativamente dependiendo del elemento, especie vegetal, tipo de suelo y localización, así como de las prácticas agrícolas o industriales. De esta forma, con frecuencia se producen alteraciones en las ganancias y pérdidas de dichos elementos que modifican su ciclo, por lo que pueden encontrarse en proporciones deficientes o tóxicas.

1.2.1. FUENTES CONTAMINANTES

El contenido de metales pesados en suelos y sedimentos debería ser únicamente función de la composición del material original y de los procesos edafo-genéticos que dan lugar a ambos sistemas. No obstante, la actividad humana ha incrementado el contenido de estos metales en cantidades considerables, normalmente a niveles superiores a las concentraciones tóxicas, como consecuencia de la trágica alteración de los ciclos biogeoquímicos. Las fuentes de estos metales pesados se deben a las deficiencias de los procesos industriales en los que son utilizados como materias primas,^{12,13} de forma que en gran parte de estos procesos son vertidos al medioambiente en forma de residuos, ya sean líquidos o sólidos.

Las fuentes de contaminación por metales pesados pueden ser naturales o endógenas y antropogénicas o exógenas. Las fuentes naturales, en las que los metales pesados se encuentran contenidos en el material original como consecuencia de la meteorización, dan lugar a una concentración que puede resultar tóxica para el crecimiento de las plantas y por consiguiente para los animales que las consumen. A modo de ejemplo, en la Tabla 1.1, se muestra la concentración de metales pesados presentes en muestras medioambientales de origen geológico tales como suelos, rocas o sedimentos.

Tabla 1.1. Concentraciones medias de As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn observadas en matrices medioambientales de origen geológico ($\mu\text{g kg}^{-1}$)^{14,15}

	Rocas Ígneas	Rocas calizas	Areniscas	Pizarra	Carbón	Fangos depuradora	Suelos	Sedimentos
As	0.06-113	0.1-20	0.6-120	0.3-500	0-2000	3-30	0.1-55	<0.40-455
Cd	0.001-0.6	-	-	-	0.07-0.18	2-1100	<1-69	0.04-800
Cr	-	-	35	-	10-1000	-	10-150	<25-75
Cu	10-100	0.6-13	6-46	-	1-49	100-1000	2-250	<205-50
Ni	2-3600	20	2	-	3-50	-	23.1	<20-50
Pb	2-30	9	<1-31	-	>60	136-7627	2-300	<40-60
Zn	5-1070	<1-180	5-170	15-1500	3-300	1000-10000	1-900	<90-200

La contaminación antropogénica es muy amplia y abarca multitud de aspectos, incrementando siempre la contribución endógena. En la Tabla 1.2 se muestran diferentes tipos de industrias potencialmente generadoras de contaminación antropogénica.

Tabla 1.2 Actividades industriales y comerciales que potencialmente pueden generar problemas de suelos contaminados.¹⁶

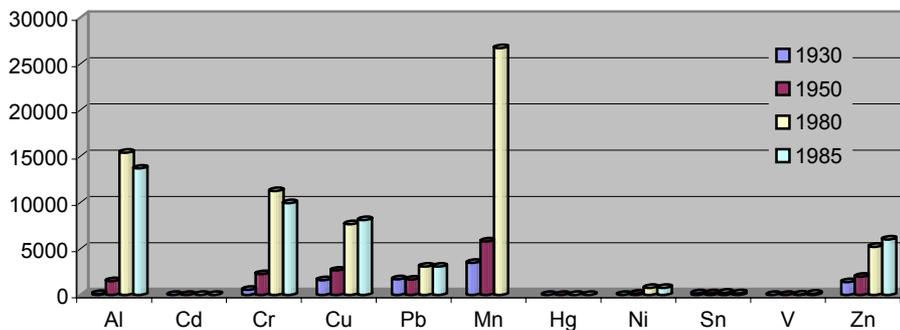
Tipo de industria	Contaminantes
Acumuladores/baterías	Arsénico, Cadmio, Cromo, Níquel, Plomo.
Pinturas/Lacados	Disolventes (clorados y otros), Arsénico, Cromo, Cobre, Cadmio, Plomo, Cinc, Estaño,
Curtidos	Disolventes (clorados y otros), Arsénico, Cadmio, Cinc, Cobre, Cromo, Níquel
Galvanización	Disolventes, Arsénico, Cadmio, Cinc, Cobre, Cromo Plomo, Cianuro
Química de síntesis	Disolventes (clorados y otros), Arsénico, Cromo
Grano y piensos	Mercurio
Industria farmacéutica	Disolventes (clorados y otros)
Fundiciones/Acerías	Cadmio, Cinc, Cobre, Cromo, Molibdeno, Níquel, Plomo, Aceites, Fenoles
Gasolineras	Aceite/diesel, Plomo
Refinerías	Aceite/diesel, Plomo
Industria del plástico	Disolventes, Ftalatos, Cadmio, Plomo
Astilleros	Aceites, Cadmio, Cinc, Cobre, Cromo, Estaño, Níquel, Plomo
Chatarrerías	Cadmio, Cobre, Cromo, Plomo, Níquel, Aceites
Textiles e impregnación	Disolventes (clorados y otros), Cadmio, Cromo, Níquel
Imprenta/Artes gráficas	Disolventes (clorados y otros), Cobre, Cromo, Mercurio, Níquel, Plomo
Talleres y garajes	Aceite, Cadmio, Mercurio
Plantas de reciclaje	Según el reciclaje
Fabricación de pesticidas	Disolventes (clorados y otros), pesticidas, Arsénico, Cobre, Cromo, Mercurio

La contaminación antropogénica puede clasificarse en fuentes primarias y fuentes secundarias, tal y como se muestra en la Tabla 1.3, dependiendo de si el metal es añadido directamente o si su presencia es consecuencia de cualquier actividad cercana.

Tabla 1.3 Fuentes de contaminación antropogénica de suelos y sedimentos.^{10,13}

Fuentes Primarias		Fuentes Secundarias	ELEMENTOS
Fertilizantes	As, Cd, Pb	Aerosol de los automóviles	Pb
Cal	As, Pb	Fundiciones	As, Cd, Hg, In, Pb, Sb, Se
Pesticidas	As, Pb, Hg	Residuo de incineradoras	Cd, Pb
Fangos de aguas residuales	As, Cd, Pb	Áreas mineras	As, Cd, Hg, Pb
Irrigación	Cd, Pb, Se	Neumáticos	Cd
Abonos	As, Se	Pintura	Cd, Pb
		Combustión de carbón	As, Pb, Se, Sb
		Industria cloroalcalina	Hg

La evolución de la contaminación antropogénica se encuentra asociada al incremento de la producción de metales a lo largo de los últimos años, el cual puede observarse en la Figura 1.2. Este incremento se encuentra relacionado con el desarrollo industrial y tecnológico de nuestra sociedad. Sin embargo, no todos los elementos llegan al suelo proporcionalmente a la cantidad en la que son utilizados.

Figura 1.2 Evolución en la producción industrial de metales pesados a lo largo del siglo XX (Ton año⁻¹)

Otro parámetro que caracteriza la aportación antropogénica de metales pesados es el índice tecnofílico.^{17,18} Este concepto hace referencia a la contribución (del inglés *input*) antropogénica de metales pesados tóxicos en el medio ambiente, comparado con las concentraciones de estos elementos en sedimentos, suelos y aguas impolutos. A continuación, en la Tabla 1.4 se muestran en orden creciente, los valores de estos índices para una serie de metales.

Tabla 1.4 Índices tecnofílicos para metales con aportación favorecida antropogénicamente.^{17,18}

Mn	Fe	Ni	Cr	Zn	Cu	Ag	Hg	Pb	Au	Cd
=	<	<	<	<	=	<	=	<	<	
1	1	2	4	10	20	20	30	30	60	140

Estudios efectuados por parte de la empresa TPA¹⁹ (Tecnologías de Protección Ambiental), donde se muestran los principales metales pesados tóxicos que se encuentran en la mayoría de zonas

contaminadas, destacando fundamentalmente Zn, Cu y As, se recogen en la Figura 1.3,. La variedad de zonas contaminadas es muy amplia y con frecuencia, se debe a deficiencias en el sistema y la política de gestión de residuos, que hasta hace poco, no ha sido regulada legislativamente. En retrospectiva, esta situación condujo a actuaciones irracionales por parte de las empresas. Las principales zonas contaminadas acostumbran a ser, vertederos urbanos e industriales, áreas cercanas a zonas de actividad minera, industria del hierro, industria armamentística, industrias de fertilizantes y pesticidas, etc.

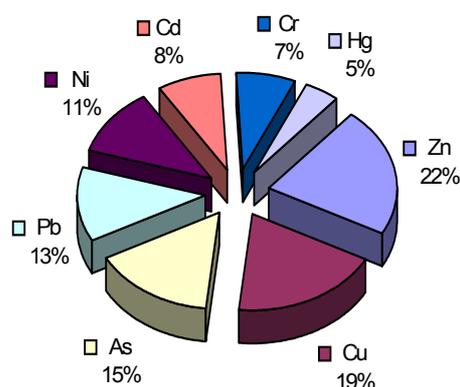


Figura 1.3 Distribución estadística de los metales presentes en zonas contaminadas.¹⁹

1.2.2. CONSECUENCIAS DE LA CONTAMINACIÓN DE SUELOS Y SEDIMENTOS

El conocimiento de la contaminación de los suelos proporciona la posibilidad de determinar los efectos causados en aguas subterráneas,²⁰ o la biota.²¹ Por ejemplo, la Figura 1.4 muestra esquemáticamente las causas y los efectos de las diferentes formas de contaminación de las aguas a partir de la contaminación en los suelos (explicados en la Tabla 1.5). De esta forma, cuando un contaminante se introduce o es introducido en el ecosistema, puede padecer múltiples procesos en el suelo. Así, puede ser neutralizado, adsorbido, degradado (biótica o abióticamente) complejado o precipitado.

Por otra parte, la salida del contaminante del sistema puede efectuarse por procesos de volatilización, drenaje, erosión o extracciones mediante cosechas. Así pues, es comprensible que se produzca la retención o movilización de sustancias, de forma que el suelo o el sedimento actúe como sumidero o como fuente de contaminantes respectivamente. Ello afecta a las disoluciones acuosas que alcanzan las capas superficiales y la capa freática incidiendo, en mayor o menor medida, en los organismos vegetales y animales. La evolución de los contaminantes y su destino, dentro de los suelos y

sedimentos, dependerán de las propiedades fisicoquímicas de estos contaminantes, de la matriz en la que se encuentran y de las características del suelo o el sedimento contaminado.

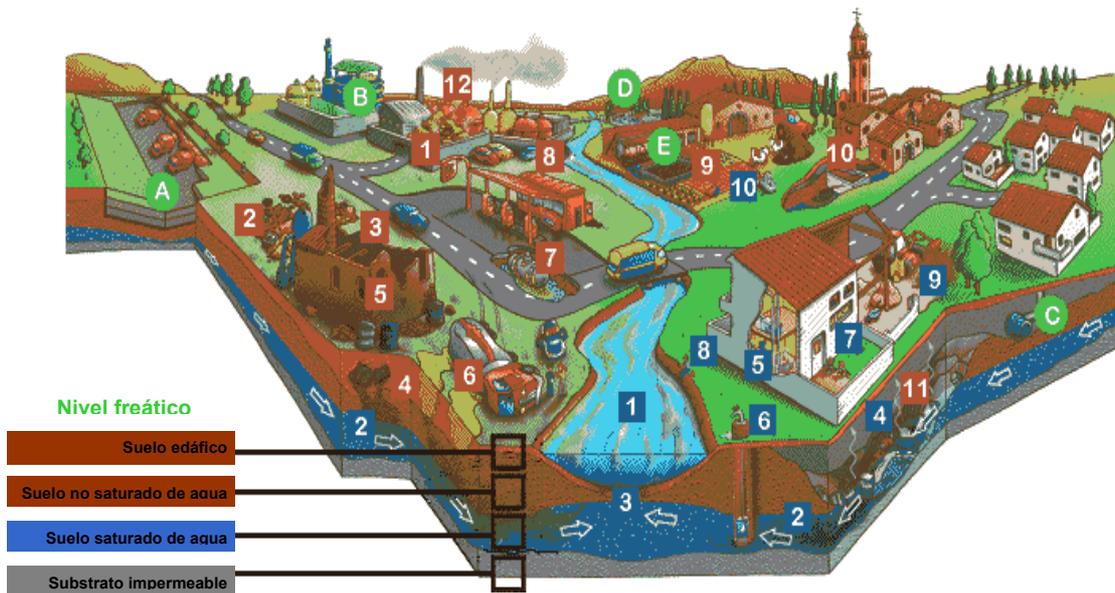


Figura 1.4 Causas y efectos de la contaminación en suelos.

Tabla 1.5 Listado de las causas y efectos de la contaminación en suelos expuestos en la Figura 1.4.

CAUSAS	EFFECTOS
1.- Almacenamiento incorrecto de residuos o productos en actividades industriales	1.- Contaminación de las aguas superficiales.
2.- Vertidos incontrolados de residuos.	2.- Contaminación de las aguas subterráneas.
3.- Runas industriales.	3.- Contaminación de los sedimentos de los ríos.
4.- Bidones enterrados.	4.- Evaporación de compuestos volátiles.
5.- Almacenamiento incorrecto de productos o residuos.	5.- Contaminación del aire en el interior de los edificios.
6.- Accidentes en el transporte de mercancías.	6.- Utilización de agua contaminada para el abastecimiento.
7.- Fugas en tanques y operaciones deficientes.	7.- Ingestión de tierra contaminada.
8.- Vertidos incontrolados de aguas residuales.	8.- Uso recreativo de aguas superficiales contaminadas.
9.- Uso incorrecto de pesticidas y abonos.	9.- Peligros en excavaciones o prospecciones agrícolas.
10.- Alcantarillado antiguo en mal estado.	10.- Contaminación de hortalizas y animales de granja, por la utilización de aguas subterráneas.
11.- Antiguos enterramientos de residuos.	
12.- Deposición de contaminantes atmosféricos.	

1.3. TOXICIDAD DE LOS METALES PESADOS

Considerando los metales pesados como sustancias peligrosas para el medioambiente en cantidades diferentes a las naturales, éstos se caracterizan por ser fácilmente absorbidos por el cuerpo humano, poseer tiempos de degradación elevados (vida-media) y ser altamente estables (persistentes). La

persistencia no implica inmovilidad, por lo que con frecuencia, es necesario evaluar la movilidad de los metales pesados. Este parámetro, es un factor importante para valorar el impacto de los contaminantes, ya que la movilidad es un prerequisite para la biodisponibilidad de las sustancias. En función de dichas características, los metales pesados pueden permanecer periodos prolongados de tiempo en los ciclos naturales causando un daño significativo.

Los riesgos de los suelos contaminados por metales pesados dependen de su toxicidad y del carácter acumulativo de cada elemento (especialmente los metales que presentan un índice de bioacumulación superior a 1). El concepto bioacumulación¹⁶ se entiende como la acumulación de los contaminantes en los organismos, mientras que el índice de bioacumulación¹⁶ hace referencia a la relación entre la cantidad de un contaminante en un organismo con la concentración de ese contaminante en el suelo. De entre los elementos más tóxicos cabe destacar Cd y Hg, elementos con los mayores valores de índice de bioacumulación. No obstante, existen otra serie de metales que a pesar de poseer índices de bioacumulación inferiores a los de Cd y Hg, son igualmente tóxicos, dada la relación existente entre su forma fisicoquímica y los efectos toxicológicos, como por ejemplo, Cr, Mn, Fe, Cu, Co, Zn, Mo, etc.

Los mecanismos por los que los metales pesados actúan induciendo su toxicidad en los organismos vivos pueden esquematizarse como sigue a continuación:

-  Desactivación de la actividad enzimática.
-  Alteración de la permeabilidad de las membranas por interacción con éstas e inhibiendo sus grupos reactivos.
-  Competencia con otras metaloenzimas.
-  Alteración de la mutagénesis, carcinogénesis y teratogénesis.
-  Reacción con grupos imino, amino, sulfhidrilo de las proteínas. Metales blandos como el Cd, Pb o Hg, presentan una elevada afinidad por los grupos sulfhidrilo de los residuos de cisteína, por lo que son altamente tóxicos.
-  Actuación como antimetabolitos, formación de quelatos o precipitación con los metabolitos esenciales.

Por otra parte, antropogénicamente y como consecuencia de todo tipo de emisiones y/o vertidos, la biodisponibilidad de los metales pesados se ha visto favorecida en los últimos años, acentuando la toxicidad asociada. El contacto entre los metales pesados y los seres humanos puede producirse a

través de múltiples vías como el agua, aire, plantas, animales, suelo, bienes de consumo (contenedores para alimentos, cerámica, etc.), pinturas, partículas de polvo, mediante la inhalación, ingestión o absorción a través de la piel. Sin embargo, no todos los metales son necesariamente tóxicos. Dicha toxicidad dependerá de su concentración, ya que algunos elementos son esenciales para los organismos vivos en dosis óptimas y sin ellos pueden producirse efectos negativos tales como malformaciones, retardos de crecimiento, etc., aunque en dosis excesivas pueden volverse tóxicos. No obstante efectuando un control de la dosis proporcionada, algunos elementos considerados como tóxicos pueden ser utilizados terapéuticamente. Tal es el caso de los compuestos de Pt y Au que se utilizan en tratamientos contra el cáncer y la artritis respectivamente. Así en la Tabla 1.6 se muestra un listado de los metales que son esenciales y los que son tóxicos para los mamíferos.

Tabla 1.6. Metales esenciales y tóxicos para los mamíferos. * En forma de As(III), As(V), etc.²¹

METALES ESENCIALES	METALES ESENCIALES PARA ALGUNAS ESPECIES	METALES TÓXICOS
Ca	As*	As*
Cu	Cr	Cd
Fe	Ni	Pb
Mg	Se*	Hg
Mn	V	
Mo		
Zn		

Mientras los metales terapéuticos y esenciales presentan un nivel de concentración por encima del cual son perjudiciales para los organismos vivos, los metales tóxicos son muy perjudiciales a concentraciones muy pequeñas. A continuación se muestra la Tabla 1.7 que muestra la toxicidad relativa de los metales pesados en mamíferos.

Tabla 1.7. Toxicidad relativa de los metales en mamíferos.²²⁻²⁴

ELEMENTO	DOSIS LETAL AGUDA INYECTADA EN MAMÍFEROS (mg · Kg ⁻¹ PESO)	DOSIS EN DIETA HUMANA (mg · día ⁻¹)	
		TÓXICA	LETAL
Ag	5-60	60	1300-6200
As	15-30	0.0003	1-3
Au	10	-	-
Cd	1.3	3-330	1500-9000
Co	50	500	-
Cr	90	200	3000-8000
Cu	-	-	175-250
Hg	1.5	0.4	-
Pb	70	1	-
Pt	23	-	-
Zn	-	150-600	6000

Los principales síntomas de deficiencia y toxicidad ocasionados por los metales pesados en los organismos vivos se presentan en la Tabla 1.8, siendo detallados conjuntamente con las causas y consecuencias de su presencia en suelos y sedimentos en los siguientes apartados.

Tabla 1.8. Principales síntomas de deficiencia y toxicidad provocados por algunos elementos.

Elemento	Síntomas de deficiencia	Síntomas de toxicidad
As		Hiperpigmentación, queratosis
Cd		Nefrotoxicidad, osteoporosis
Cr	Deterioro en el crecimiento, trastornos de la visión, disminución de la esperanza de vida.	Daña el hígado y el riñón, disminución del crecimiento y degeneración nerviosa
Cu	Anemia, deterioro de la reproducción, reducción del apetito y del crecimiento, trastornos cardiovasculares y óseos	Retrasos en el crecimiento, pérdida de peso, anorexia, crisis hemolítica en estado terminal
Ni	Síntomas poco específicos incluyendo anemia y retrasos en el crecimiento	Hiperglucemia, reducción del crecimiento, trastornos renales y problemas respiratorios
Pb		Osteoporosis, trastornos en el riñón, en la reproducción, en la visión y en el sistema nervioso
Zn	Severa inapetencia, retraso del crecimiento y alteraciones en la reproducción y en la piel	Anemia, dificultades en la absorción del alimento y en la ganancia de peso

1.3.1. ARSÉNICO

De forma natural, el As es liberado al medioambiente por erupciones volcánicas o la lixiviación de minerales que contienen As, mientras que antropogénicamente, el As es liberado a través de procesos industriales²⁵ que implican el tratamiento de productos que contienen As o generan arsina.²⁶ El As ha sido empleado fundamentalmente como preservante de la madera, en la industria de la microelectrónica, en la fabricación de semiconductores, como pesticida, herbicida o fungicida y también es utilizado como medicamento para el tratamiento de enfermedades como la sífilis, soriasis o empleado como antiparasitario.

De entre las principales vías de exposición y penetración del As en los organismos, cabe destacar la inhalación o la absorción a través de la piel,²⁷ principalmente en el caso de compuestos organoarsénicos. También es destacable la exposición vía ingestión, donde las dosis suelen ser de 25-50 $\mu\text{g}\cdot\text{dia}^{-1}$, fundamentalmente procedentes de la dieta diaria.²⁵ No obstante, también son significativas las aportaciones del aire y el agua potable. Dependiendo del tipo y tiempo de exposición, han sido detectadas diferentes patologías. Desde trastornos gastrointestinales como náuseas, diarrea y dolores abdominales, hasta desordenes del sistema nervioso, irritaciones de la piel y las membranas mucosas, anemia o la inducción de alteraciones cromosómicas. En concreto, una ingesta superior a 0.3 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{dia}^{-1}$ de arsénico inorgánico se ha relacionado con la hiperpigmentación, queratosis y

complicaciones vasculares. Dosis superiores en el rango de 1-3 mg·kg⁻¹ resultan fatales para los humanos, mientras que exposiciones crónicas de 0.05-0.1 mg·kg⁻¹·día⁻¹, se asocian a problemas neurológicos y hematológicos.²⁸ La inhalación de As puede asociarse al cáncer de pulmón, mientras que su ingestión se asocia al cáncer de hígado y piel. El arsénico se clasifica por la USEPA como un carcinógeno del grupo A.

1.3.2. CADMIO

Las principales fuentes que originan Cd y que contribuyen a su acumulación en el medio ambiente son la combustión de los carburantes y el carbón, la incineración de residuos municipales, las fundiciones, los fertilizantes y la aplicación de fangos procedentes de estaciones depuradoras o el humo del tabaco. El cadmio ha sido empleado fundamentalmente en la fabricación de baterías, pinturas, recubrimientos, o en la industria del plástico.²⁹

Su principal vía de penetración principal en el organismo es la inhalación, aunque también hay que contar con la proporción que se ingiere. Este elemento penetra por los líquidos intra y extracelulares y se fija a la metalotioneína, una proteína sintetizada principalmente por el hígado, que al ser de bajo peso molecular, es filtrada por el glomérulo renal y reabsorbida posteriormente por las células del túbulo proximal, donde el metal se libera. Este proceso sería uno de los mecanismos que explicaría la nefrotoxicidad del Cd.³⁰ También se deposita en el páncreas, tiroides, pulmones, testículos y glándulas salivares. La eliminación del Cd acumulado por el organismo, ya sea por vía urinaria o fecal, es muy lenta, por lo que cabe considerar el Cd como un tóxico acumulativo.

Toxicológicamente hablando, el cadmio inhibe los grupos sulfhidrilo y perturba el metabolismo de los aminoácidos con átomos de azufre así como la acción de numerosos enzimas, como la anhidrasa carbónica, la deshidrogenasa, o la carboxipeptidasa. También tiene una acción competitiva con el cinc, al que desplaza como cofactor en ciertas reacciones enzimáticas. Dependiendo del tipo de exposición y lo prolongada de ésta, han sido detectadas diferentes patologías. Desde la irritación pulmonar hasta la osteoporosis, ésta última como consecuencia de la acción competitiva con el Ca al impedir la incorporación de este último al hueso.³¹ También se han descrito casos de afección testicular. Su acción cancerígena está plenamente demostrada afectando a los pulmones y posiblemente a la próstata.³² Mientras se sospecha de sus efectos teratogénicos, el cadmio ha sido clasificado como carcinógeno de grupo B1 por parte de la USEPA.

1.3.3. CINC

El cinc ha sido fundamentalmente empleado como recubrimiento de metales y aleaciones para prevenir la corrosión, fabricación de fertilizantes, insecticidas o preservantes de madera,³³ acumulándose en el medioambiente, especialmente, en los horizontes superficiales de los suelos.

El cinc es considerado como un elemento esencial que interviene en la regulación de numerosas síntesis,³⁰ especialmente proteicas y en la constitución de metaloenzimas, desempeñando una importante función en el crecimiento. Además, previene patologías, modifica la estructura de proteínas, estabiliza la molécula de insulina etc. La deficiencia de cinc, provoca síntomas como retraso en el crecimiento, pérdida del apetito, alopecias y lesiones en la piel.³⁴ Estos síntomas son indicativos de la *dermatitis enteropática*, donde el cinc no se asimila adecuadamente a partir de la dieta y como consecuencia, se produce dermatitis en varias zonas del cuerpo y caída del cabello.

La toxicidad del cinc por ingesta excesiva es poco común, pero se ha observado que produce trastornos intestinales, náuseas, vómitos y dolor abdominal.³⁵ En el ámbito industrial, la absorción de cinc y sus compuestos se produce por vía respiratoria mayoritariamente, caso de la manipulación del óxido de cinc, que provoca la llamada “fiebre de los metales o de los fundidores” presentando síntomas como fiebres altas, sudoración profusa, cefaleas, tos o sabor metálico en la boca.³⁶

1.3.4. COBRE

Es empleado fundamentalmente en la industria eléctrica, aunque también se emplea en la fabricación de latón, bronce o aleaciones con otros elementos.³³ Las principales fuentes de contaminación medioambiental asociadas a cobre, concretamente con respecto a suelos y los sedimentos, son la aplicación de fertilizantes, bactericidas, funguicidas y pesticidas, los cuales, inducen la acumulación de cobre en los horizontes superficiales del suelo.²¹

Se trata de otro elemento esencial para el organismo humano, siendo necesario un aporte diario de 30-80 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ en función del peso. Los requerimientos son superiores para recién nacidos. En el organismo se encuentra fundamentalmente complejo con proteínas, siendo la principal la ceruplasmina, que participa en la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} en una etapa previa a la formación de la hemoglobina. También forma parte de importantes enzimas que participan en procesos de oxidación, como por ejemplo la citocromo oxidasa, la tirosina y varias aminoxidasas.³⁰

Mientras que en animales se conocen claros síntomas de deficiencia de cobre, no hay tal evidencia en seres humanos. La intoxicación por Cu como consecuencia de una contaminación accidental es poco frecuente, ya que su acción emética evita una ingestión y asimilación excesiva. No obstante, el envenenamiento puede producirse por ingestión de cantidades elevadas de sales de Cu por vía oral, sobre todo en forma de sulfato, que puede producir la muerte.³⁷ Los síntomas de intoxicación son vómitos, hematemesis, hipertensión, ictericia, anemia hemolítica y coma. También se conocen dos enfermedades hereditarias asociadas a alteraciones en la absorción de cobre, como son la enfermedad de Menke y la enfermedad de Wilson,³⁰ caracterizadas por una escasa absorción del cobre y una excesiva acumulación en el hígado y cerebro respectivamente.

1.3.5. CROMO

Se trata de un elemento principalmente empleado en la industria metalúrgica, en la fabricación de pinturas, cementos, preservantes de la madera, materiales refractarios o en el curtido de pieles.^{33,37}

Como elemento esencial, sus funciones biológicas dependen del estado de oxidación del elemento, siendo el Cr^{3+} el que desempeña un importante papel en el metabolismo de los carbohidratos y lípidos.³⁸ La deficiencia de cromo puede desencadenar la intolerancia a la glucosa y contribuir a enfermedades del corazón.³⁹ Por el contrario, un exceso de Cr^{3+} , al producir uniones entre ácidos nucleicos, puede causar una anormal síntesis del material genético en las células.

Sin embargo, el Cr^{6+} es un reconocido elemento tóxico^{40,41} y la exposición industrial produce graves efectos sobre la salud, ya que es cancerígeno. No obstante, no hay evidencia de que el cromo, a niveles normales presentes en los alimentos, suponga un problema para la salud dado que es un elemento que no se acumula en el organismo.⁴² Otro tipo de enfermedades asociadas a exposiciones prolongadas a Cr son disfunciones pulmonares, neumonía, bronquitis y otras enfermedades respiratorias, dado que la inhalación es la principal vía de incorporación al organismo.

1.3.6. NÍQUEL

La principal utilidad del Ni se presenta en la fabricación de baterías, en catalizadores, aceros y aleaciones, en monedas y en partes de maquinaria.^{43,44} Se trata de un elemento cuyas aportaciones naturales son muy reducidas, siendo las principales exposiciones de carácter antropogénico, como el humo del tabaco, la joyería o los utensilios de cocina. Medioambientalmente hablando, las aportaciones

de níquel son consecuencia de la combustión de aceites, carbón o la incineración de fangos residuales de la industria.⁴⁵

Su absorción es muy baja. Se considera como un nutriente esencial tanto de animales como del ser humano y principalmente se distribuye entre los tejidos. Forma parte de algunas enzimas, como la ureasa y es capaz de activar otras como la carboxilasa, la tripsina o la acetil coenzima A. Al igual que el Cr, el níquel aportado por la dieta no produce aparentemente efectos tóxicos en el hombre, sin embargo, una exposición crónica induce efectos toxicológicos, siendo relacionado con la dermatitis.⁴⁶ Los cánceres de pulmón y nasal se asocian a exposiciones prolongadas a polvo procedente de industrias destinadas al refinado de níquel o del sulfuro de níquel,⁴⁷ de forma que ambos compuestos han sido clasificados como carcinógenos de grupo A y B1 respectivamente.

1.3.7. PLOMO

Existen diferentes aplicaciones del Pb. Es empleado principalmente en la fabricación de baterías, conducciones, pinturas, munición o antidetonantes para la gasolina.⁴⁸ Éste último, es el principal aporte antropogénico al medioambiente, aparte de la combustión del carbón o el humo del tabaco.⁴⁹

Se trata de un elemento común en nuestra dieta y los niveles observados generalmente dependen de la contaminación presente en la zona. Al igual que Cd y Hg, los cuales no tienen una función asignada en el organismo humano, su presencia provoca únicamente efectos nocivos para la salud. Además, dada su persistencia y su potencial bioacumulación, con los consecuentes efectos tóxicos para el medioambiente y el hombre, se considera como un contaminante de elevada importancia.⁵⁰

Las vías de penetración de plomo suelen ser digestivas, pulmonares o cutáneas. Según la OMS,⁵¹ la ingesta semanal de plomo para adultos se fija en $430 \mu\text{g}\cdot\text{día}^{-1}$. Si la cantidad absorbida se eleva significativamente y sobrepasa el límite durante varias semanas sin posibilidad de eliminación, aparecen una serie de manifestaciones biológicas debidas a las perturbaciones que causa el Pb en el ciclo biológico humano, siendo especialmente sensibles los niños.³⁰ Se han detectado diferentes patologías dependiendo del tipo de exposición y lo prolongada de ésta. La intoxicación por Pb recibe el nombre de saturnismo. Los principales efectos crónicos asociados al plomo en el organismo tras la ingestión prolongada de pequeñas cantidades en la dieta, pueden resumirse en hemopatías, alteraciones del sistema nervioso, problemas gastrointestinales y afecciones renales. Parte del plomo absorbido, que pasa a la sangre y no ha sido eliminado por la orina, se deposita de manera más o

menos reversible en el hígado, el riñón, la médula ósea y otros tejidos.³⁰ En el torrente sanguíneo, el plomo inhibe la síntesis de la hemoglobina, acortando el tiempo de vida de los eritrocitos, lo que conduce a una anemia.^{30,52,53} En el sistema central nervioso, produce afecciones, implicando un deterioro mental y una conducta agresiva. Por otro lado, en el sistema nervioso periférico, puede producir una parálisis en los músculos de las manos y los pies como consecuencia de la fatiga muscular desencadenada por la modificación del metabolismo del calcio en presencia de plomo. Según la OMS,⁵¹ las absorciones prolongadas y continuas de plomo pueden desencadenar enfermedades renales como la nefritis.

1.4. MOVILIDAD Y BIODISPONIBILIDAD

Como movilidad se entiende la velocidad con la que un contaminante se distribuye en un medio y viene determinada por la transferencia de una sustancia de un medio ambiental a otro.¹⁶ La movilidad regula la distribución del contaminante, y por tanto, su transporte a otros sistemas. La biodisponibilidad se define como la fracción del metal que puede interactuar con un organismo biológico y ser incorporado a su estructura.⁵⁴ Como consecuencia de dicha asimilación puede causar algún efecto negativo o positivo.

Ambos conceptos han de ser considerados dentro del análisis de suelos contaminados, ya que un riesgo importante en la acumulación de contaminantes en el suelo se produce en aquellas situaciones en las que el contaminante no pierde su capacidad tóxica. Es posible que únicamente los metales se encuentren almacenados en forma inactiva en el suelo bajo unas condiciones determinadas, que en caso de alteración, conducen a la liberación de estos. La cadena de acontecimientos causados por la movilización y transformación de compuestos químicos almacenados en suelos como respuesta a determinadas alteraciones del ambiente, se conoce como la Bomba Química del Tiempo (BQT). Dicha BQT depende de la vulnerabilidad del suelo, de la entrada de compuestos químicos y del uso del suelo. El impacto medioambiental que se produce depende de la cantidad y tipo de productos químicos liberados. De esta forma, los productos más peligrosos son los más resistentes a una descomposición química, como los metales, que son capaces de almacenarse y acumularse en los suelos. Por esto, es necesario conocer la movilidad de los elementos y a partir de ésta evaluar su persistencia y su biodisponibilidad.

El material de origen geológico se constituye de mezclas heterogéneas de diferentes sustancias orgánicas y organominerales, como son los óxidos de hierro, manganeso, aluminio, arcilla, así como una amplia variedad de componentes solubles, como por ejemplo carbonatos o sulfatos. Dichos componentes interaccionan con los metales modificando la movilidad y biodisponibilidad de éstos. Al depender la biodisponibilidad de la movilidad y solubilidad de los contaminantes, los factores que regulan estos procesos influirán en ella.

A modo de ejemplo, el transporte y difusión de los metales, en el suelo o sedimentos, en dirección hacia aguas subterráneas se debe a que la capacidad de retención del material geológico se ve sobrepasada. Generalmente, esto es debido a una disminución del pH que conduce a una solubilización del metal que se encontraba estable e inmovilizado formando parte de, por ejemplo, un óxido. Al superarse la concentración que el material es capaz de retener, los metales se desplazan a través de este material debido a la acción lixiviadora del agua.

1.4.1. FACTORES INFLUYENTES SOBRE LA MOVILIDAD DE LOS CONTAMINANTES

El comportamiento y destino de los metales como contaminantes, se encuentra dirigido por una variedad de procesos fisicoquímicos que dictaminan su disponibilidad y movilidad en suelos o sedimentos. No obstante, en la fase acuosa, la forma química del metal determina la disponibilidad biológica y la reactividad química (sorción/desorción, precipitación, disolución) frente a otros componentes del suelo o los sedimentos.⁵⁵

En el material geológico, los contaminantes tienden a moverse bajo la influencia de la gravedad, los flujos de agua subterránea, etc. A medida que los contaminantes se desplazan a través del medio poroso que constituye el material geológico, siguiendo la tendencia natural a difundirse en la solución de lixiviado, éstos se ven sometidos cada vez a una resistencia mayor en forma de interacciones de absorción sobre la superficie de las partículas. Dichas absorciones dependen de las características fisicoquímicas del medio (gradiente de conductividad, porosidad, densidad), del contenido de carbono, así como del pH.

En el caso concreto de los contaminantes inorgánicos, la movilidad de estos se encuentra afectada por los parámetros edafológicos del suelo y la tendencia de dichos contaminantes a reaccionar con los componentes del suelo. De este modo, la movilidad de los contaminantes inorgánicos se ve influenciada por:

-  El pH, el cual controla las reacciones de adsorción/desorción y precipitación/solubilización. En general, es el factor más influyente, provocando un aumento de la solubilidad y por tanto la biodisponibilidad de los elementos de forma inversamente proporcional al pH del sustrato. Esto es debido a las reacciones de hidrólisis de los cationes, variando el pH al que se produce dicha reacción en función de la acidez del catión. Sin embargo, ciertos elementos como As, Mo o Se son movilizados a pH alcalinos. Puede considerarse como el factor fundamental dado que afecta a otros factores.

-  El pE conjuntamente con el pH es el otro parámetro más influyente. Determina las especies susceptibles de adsorberse, precipitar o solubilizarse. El potencial redox del suelo depende de la actividad biológica, el pH y el contenido de agua del suelo. Así, en el caso de suelos anóxicos ($p_e < 2$ a $pH=7$) y considerando en especial los compuestos metálicos oxidados que son mayoritarios, condiciones reductoras y ácidas favorecen una solubilización de los metales traza adsorbidos sobre estos compuestos.^{56,57} Este hecho resulta como consecuencia de la deficiencia de oxígeno, el cual, bajo condiciones anóxicas es obtenido por medio de los microorganismos al atacar los óxidos, nitratos o sulfatos presentes. Por el contrario y bajo condiciones oxidantes, algunos compuestos se solubilizan de manera importante, caso de la pirita (a pH ácidos). En este caso, la contribución de microorganismos produce una aceleración del proceso. Sin embargo, el efecto del pH es más significativo que el del pE en cuanto a la movilización de los elementos traza

-  La capacidad de intercambio catiónico (CIC), la cual a su vez se ve influenciada por el pH del sustrato. La CIC aumenta la capacidad de autodepuración de los suelos y sedimentos al fijar los contaminantes sobre las superficies de las partículas. Dicha retención depende de características propias de cada ión metálico, como el radio iónico y la valencia, aumentando la retención al reducirse el radio y aumentar la valencia.

-  El tipo de sustrato y su textura, que es determinante en la fijación de los metales y que además depende del contenido arcilloso del suelo. Las arcillas poseen una CIC elevada, por lo que tenderán a retener a los cationes de los metales pesados. Por otra parte, el tamaño de partícula también tiene gran influencia ya que una textura fina implica una disminución del tamaño de partícula, un aumento de la superficie reactiva y por tanto un aumento de la CIC, al aumentar la carga de la superficie.

-  El contenido orgánico del suelo en forma de humus o materia orgánica dispersa, la cual tiende a adsorber los iones de los metales vía la formación de complejos, así como, también aportar al suelo de cierta capacidad de intercambio catiónico. Al igual que las reacciones de hidrólisis, las reacciones de complejación son reacciones pH-dependientes y pueden correlacionarse con el tamaño y carga de los cationes.

-  El contenido de óxidos e hidróxidos de Fe/Mn, los cuales se encuentran expuestos a la reducción, solubilización por complejación, procesos de oxidación o precipitación, en los que los procesos microbiológicos juegan un papel importante. Dichos óxidos e hidróxidos poseen una alta capacidad de adsorción y gran cantidad de elementos traza pueden acumularse en estos compuestos. Los mecanismos de adsorción, fundamentalmente, implican la sustitución isomórfica de cationes divalentes o trivalentes por medio de reacciones de intercambio catiónico y efectos de oxidación en la superficie de los precipitados de los óxidos.

-  Otros factores influyentes en la movilidad de los contaminantes pero de menor importancia pueden ser el tiempo, la vegetación, la actividad microbiana, el contenido salino o la heterogeneidad de la fase sólida del suelo.

Con esto, es razonable comprender que los mecanismos más importantes para el control de la movilidad de los contaminantes son las reacciones de precipitación-disolución, ácido-base, oxidación-reducción, adsorción-desorción, complejación y metabólicas. De este modo es posible clasificar los elementos traza en función del grado de movilidad tal y como se muestra en Tabla 1.9

Dependiendo del macroambiente estudiado, existen diferentes formas para evaluar la movilidad de los metales como contaminantes en suelos y sedimentos, las cuales se detallan a continuación,

-  El enfoque más comprensivo implica la evaluación de los cambios de todas las especies.

-  En el caso de estudios más concretos, por ejemplo de los efectos en la biota, se desarrolla la determinación de la distribución de las especies elementales en una sección crítica dentro del sistema.

-  Mediante modelización buscando generalizar la distribución elemental típica o los procesos de transformación que se producen. Se necesitan datos sobre las especies y compuestos dominantes combinados con los típicos parámetros mobilizantes/inhibidores, como pH o las propiedades de la superficie de la fase sólida.
-  Diagnósis a largo plazo del comportamiento de los metales en lugares críticos, donde se requiere el conocimiento de las interacciones de las especies metálicas tanto en la materia sólida como en solución, así como una estimación de los valores y condiciones límites de dichas especies en medios dinámicos.

Tabla 1.9. Grado de movilidad de diferentes elementos traza bajo diferentes condiciones medioambientales.²¹

Grado de movilidad	Condiciones medioambientales	Elementos traza
Alto	Oxidantes y ácidas	B,Br,I
	Neutras o alcalinas	B,Br,F,I,Mo,Re,Se,U,V,W,Zn
	Reductoras	B,Br,I
Medio	Oxidantes y ácidas	Li,Cs,Mo,Ra,Rb,Se,Sr,F,Cd,Hg,Cu,Ag,Zn
	Ácidas	Ag,Au,Cd,Co,Cu,Hg,Ni
	Reductoras con potencial variable	As,Ba,Cd,Co,Cr,F,Fe,Ge,Li,Mn,Nb,Sb,Sn,Sr,Ti,U,V
Bajo	Oxidantes y ácidas	Ba,Be,Bi,Cs,Fe,Ga,Ge,La,Li,Rb,Si,Th,Ti,Y
	Neutras o alcalinas	Ba,Be,Bi,Cs,Fe,Ga,Ge,La,Li,Rb,Si,Ta,Te,Zr
Muy Bajo	Oxidantes y ácidas	Al,Au,Cr,Fe,Ga,Os,Pt,Rh,Ru,Sc,Sn,Ta,Te,Th,Ti,Y,Zr
	Neutras o alcalinas	Ag,Al,Au,Cu,Co,Fe,Ga,Ni,Th,Ti,Y,Zr
	Reductoras	Ag,As,Au,B,Ba,Be,Bi,C,Co,Cu,Cs,Ge,Hg,Li,Mo,Ni,Pb,Re,Se,Te,Th,Ti,U,V,Y,Zm,Zr

Para el análisis de la movilidad y biodisponibilidad de los metales, las condiciones de los diferentes macroambientes han de ser consideradas. Éstas son de vital importancia para realizar una estimación de los efectos actuales y futuros de los componentes críticos. Como macroambientes pueden considerarse

-  Zonas con un excesivo tratamiento de los suelos con materiales de deshecho agrícola muy ricos en materia orgánica.
-  Zonas de las regiones tropicales en las que se puede favorecer la transformación de los componentes ricos en metales, como por ejemplo, metales presentes en residuos de minería.

-  Comportamiento de las partículas de material contaminante en zonas de marismas o estuarios.
-  Desarrollo a largo plazo del material de desecho y residuos industriales y municipales.

En estos ambientes dinámicos, existen una serie de procesos que se ven afectados por algunos factores que actúan como fuerzas conductoras, tales como:

-  Procesos mecánicos de alta energía, como la resuspensión de las partículas por la acción de las olas y las actividades de dragado.
-  Fuertes gradientes químicos como por ejemplo de salinidad, de condiciones redox, de valores de pH, de concentraciones de ligandos orgánicos. Estas tres últimas variables vienen inducidas por la degradación de la materia orgánica.
-  Variaciones y desarrollos temporales como pueden ser los cambios estacionales de la actividad biológica en sistemas acuáticos. Otras variaciones pueden ser las típicas sucesiones en las transformaciones metabólicas, como por ejemplo, los procesos reductivos en materiales de desecho y residuos.
-  Procesos de removilización de los metales bajo condiciones medioambientales cambiantes o procesos de adquisición por parte de las plantas de especies metálicas en suelos, dos aspectos que deben diferenciarse. Esto es debido a los mecanismos específicos por los que los organismos traslocan las especies metálicas. En el caso de la actividad de las raíces de las plantas, hablamos de interacciones con el suelo, los componentes de los sedimentos, los cambios redox, las alteraciones del pH o los procesos de complejación orgánica.

No solo es importante conocer la movilidad de los contaminantes, sino que también es necesario determinar la persistencia de estos. La persistencia de los contaminantes en el medio se asocia a la capacidad de los contaminantes para permanecer inalterables en cuanto al estado fisicoquímico, así como respecto a su composición a lo largo del tiempo. Estas características regularán el periodo de actividad de las sustancias y por tanto son una medida de la peligrosidad de los contaminantes. De esta forma, la persistencia depende de las condiciones de la zona contaminada y por lo general, va asociada a parámetros biológicos relacionados con la degradación tanto de la materia orgánica, como

de la asimilación de contaminantes inorgánicos. La persistencia se acostumbra a expresar en forma de tiempo de vida media, el tiempo que tarda en transformarse la mitad de la masa de un compuesto en otro diferente, vía cualquier proceso de degradación. Normalmente, la degradación de los constituyentes se produce por cambios químicos asociados a procesos redox.

1.5. LEGISLACIÓN MEDIOAMBIENTAL REFERENTE A SUELOS Y SEDIMENTOS

A pesar de las cada vez más restrictivas leyes medioambientales, los desastres medioambientales y vertidos siguen produciéndose. Esto plantea el elevado riesgo para el medio ambiente y para la salud, ya que los metales presentes, pueden afectar a los diversos ecosistemas así como introducirse en la cadena alimentaria. Legislativamente, en materia de política y normativa referente a la contaminación de suelos, existen dos puntos de vista claramente diferenciados y que se oponen en su filosofía.⁵⁸ El punto de vista europeo, donde cabe destacar manifiestamente la política medioambiental holandesa y danesa, las cuales se centran en la interpretación del problema de la contaminación ambiental, a partir del análisis de los usos para los que se destina o pueda destinarse el suelo contaminado en cuestión. Este punto de vista viene influenciado por la teoría del desarrollo sostenible, así como por la limpieza de la contaminación acumulada por la herencia del pasado y de la que se desconocen las responsabilidades. Por otra parte, la opinión americana se centra en la responsabilidad de la contaminación del suelo, sin priorizar el análisis del uso del suelo. El desarrollo legislativo, dentro del campo de la contaminación de suelos y sedimentos a escala mundial, se ha visto favorecido por una serie de factores influyentes, como son,

-  La variedad de sectores implicados (administración, industria, abogados, promotoras inmobiliarias, inversores, entidades financieras, seguros, consultores ambientales, etc.).
-  La dificultad de precisar el marco de responsabilidades y obligaciones de actuación, tanto a nivel privado, como por parte de la administración ambiental.
-  Los elevados costes económicos de gestión.
-  La emergencia de actuación en algunos casos y la necesidad de priorizar actuaciones al mismo tiempo que se desarrollan políticas preventivas.

En cualquier caso y en la situación actual, el ciclo medioambiental de la contaminación mostrado en la Figura 1.5, muestra que desde que se percibe científicamente el problema medioambiental hasta que se remedia el problema, transcurre un periodo de tiempo considerable que debe reducirse en pos de una actuación más efectiva.

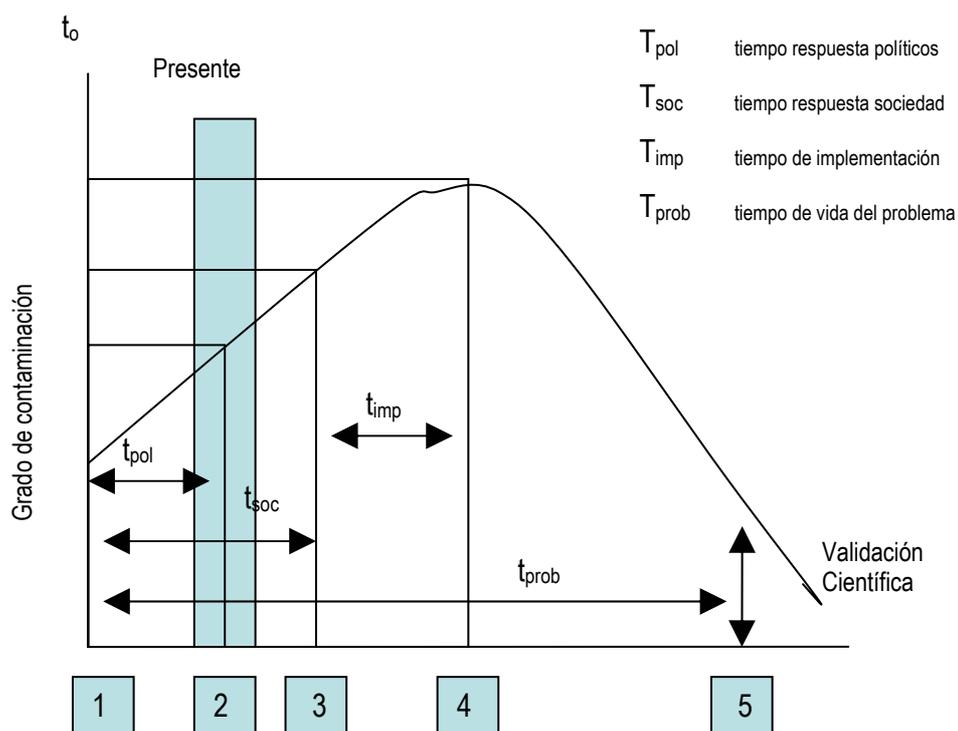


Figura 1.5. Diagrama del ciclo de contaminación medioambiental y remediación. 1) Percepción científica. 2) Percepción sociopolítica. 3) Acción gubernamental. 4) Inicio de la disminución de la contaminación. 5) Logro de niveles básicos estipulados.¹⁶

1.5.1. LEGISLACIÓN MEDIOAMBIENTAL EUROPEA REFERENTE A SUELOS Y SEDIMENTOS

Gran parte de la legislación medioambiental de muchos países de la Comunidad Europea, en términos de suelos y sedimentos contaminados por metales, se basa en la estimación del contenido pseudototal de metales utilizando ácidos como el ácido nítrico concentrado o el *aqua regia*.⁵⁹ Este contenido, es un criterio utilizado para definir la magnitud del contenido de metal o la contaminación en el suelo. Sin embargo, para la predicción del impacto medioambiental dicho contenido es de poca utilidad, fundamentalmente debido a que la concentración de los metales en las plantas no se encuentra correlacionada de forma significativa con el contenido pseudototal de metales.

De hecho, esta metodología, puede utilizarse cuando la contaminación es originada por un único elemento o única especie mayoritaria, aunque esto suele ser poco frecuente. No obstante, desde el punto de vista de evaluación del impacto medioambiental, esta concepción puede considerarse como la estimación más pesimista al considerar que la totalidad del elemento contaminante se encuentra disponible o resulta movilizable. Como se ha comentado con anterioridad, no solo el contenido total de un contaminante debe ser evaluado, sino también su movilidad y biodisponibilidad. Esto es debido a que el significado biogeoquímico y ecotoxicológico de un contaminante determinado, viene dado por la forma específica en la que se encuentra y la reactividad asociada a éste, en vez de depender de la concentración total de dicho contaminante.⁶⁰ Por el momento, dicha distinción no se reflejan en las legislaciones actuales, las cuales siguen considerando el contenido pseudototal.

En muchos casos, los valores postulados en los diferentes países, proceden de la adaptación de los límites establecidos en el Anexo 1º del Consejo Directivo 86/278/ECC para suelos a los que se ha aplicado fangos de estaciones depuradoras y que tienen fines agrícolas (Ver Tabla 1.10). En muchos países europeos, la adaptación ha conducido a establecer unos niveles preventivos adicionales para salvaguardar la calidad del suelo para un rango amplio de aplicaciones de los suelos. Así, se diferencia entre niveles de referencia, investigación e intervención en función del nivel de contaminación o los usos a los que se destinen los suelos. A modo de ejemplo, los máximos niveles de metales presentes en aguas subterráneas y suelos, permitidos en diferentes países de la comunidad europea siguiendo las regulaciones actuales en cada uno dependiendo del uso final, se muestran la Tabla 1.11.

En general, estos valores guía son una de las herramientas que se utilizan para la catalogación de las zonas contaminadas y la determinación del riesgo para la salud humana y el medioambiente que representan. También, pueden utilizarse para mostrar el grado de contaminación que muestra la zona en estudio, así como los objetivos a desarrollar para recuperar y remediar la zona y evaluar los resultados de la recuperación. Los valores guía más conocidos y aplicados son los del sistema A-B-C holandés que actualmente se ha convertido en el sistema A-C, diferenciando entre valores de referencia e intervención. No obstante, hay que tener en cuenta que es difícil alcanzar dichos niveles, ya que en su establecimiento, factores que afectan a la biodisponibilidad y que con anterioridad se han comentado, no fueron tenidos en cuenta.

Tabla 1.10. Concentraciones máximas permitidas legislativamente de metales para fangos de estaciones depuradoras apropiados para disponer con fines agrícolas y metales en suelos tratados con fangos de estaciones depuradoras, en diferentes países de la comunidad económica europea. (mg ·kg⁻¹).³⁵

Metales en fangos de estaciones depuradoras										
Metal	86/278/ECC	Bélgica	Alemania	Dinamarca	España		Francia	Italia	Holanda	Suiza
			pH < 6	30/06/2000	pH < 7	pH > 7				
Cd	20-40	6	5-10	0.4-0.8	20	40	10-20	20	1.25	2
Cr	-	250-1500	900	100	1000	1500	1000	-	75	100
Cu	1000-1750	375-750	800	1000	1000	1750	1000	1000	75	600
Ni	300-400	50	200	30	300	400	200	300	30	50
Pb	750-12000	300	900	120	750	1200	800	750	100	100
Zn	2500-4000	900-2500	2000-2500	4000	2500	4000	30000	2500	300	800

Metales en suelos										
Metal	86/278/ECC	Bélgica	Alemania	Dinamarca	España		Francia	Italia	Holanda	Suiza
			pH < 6	30/06/2000	pH < 7	pH > 7				
Cd	1-3	1.2	1-1.5	0.5	1	3	2	2	0.8	0.4
Cr	-	78	100	30	100	150	150	-	100	30
Cu	50-140	109	60	40	50	210	100	100	36	40
Ni	30-75	55	50	15	30	112	50	75	35	30
Pb	50-300	120	100	40	50	300	100	100	85	40
Zn	150-300	350	150-200	100	150	450	300	300	140	75

Tabla 1.11. Niveles máximos permitidos (mg kg⁻¹) legalmente de metales pesados en suelos por diferentes instituciones europeas en función del uso del suelo.¹⁹

Metales	España														
	Holanda		Italia		Francia		Suecia		Valores Ref	Cataluña			Galicia		
	Intervención	Objetivo	Comercial	Residencial	Uso no sensible	Uso sensible	Uso menos sensible	Uso sensible		Uso sensible	Uso sensible	Uso Industrial	Uso no Industrial	Uso Industrial	Residencia parques
Arsénico	55	29	50	20	120	37	40	15	5	40	700	30	180	55	
Plomo	530	85	1000	100	2000	400	300	80	70	120	1000	300	1140	370	
Cadmio	12	0.8	15	2	60	20	12	0.4	1.5	13	70	3.5	125	40	
Cobalto	240	9	250	20			250	30	10	240	200	85	1750	750	
Cobre	190	36	600	120			200	100	55	5600	1000	270	> 10000	> 10000	
Cromo ^{total}	380	100	800	150	7000	130	250	120		170	700	200	1630	525	
Cr ^{VI}			15	2			20	5			0.1	0.03			
Mercurio	10	0.3	5	1	600	7	7	1	1.1	13	25	10	120	40	
Niquel	210	35	500	120	900	140	200	35	49	130	700	250	1610	175	
Vanadio			250	90			560	200							
Cinc	720	140	1500	150			9000	700		178	>10000	3000	450	> 10000	

1.5.2. LEGISLACIÓN MEDIOAMBIENTAL ESTATAL REFERENTE A SUELOS Y SEDIMENTOS

Dentro del marco europeo, las exigencias de la incorporación a la unión europea en 1985,⁶¹ favorecieron el desarrollo de una política ambiental en nuestro país, aumentando la concienciación del problema ambiental. Progresivamente se desarrollaron y aprobaron la legislación ambiental, caso de la Ley 20 de 1986 referente a residuos tóxicos y peligrosos, el posterior Real Decreto 833, o el Inventario Nacional de Espacios Potencialmente Contaminados, completado en 1992 por parte del entonces existente M.O.P.U. Con estos desarrollos se conformaron los fundamentos de la política ambiental estatal en lo que a suelos y sedimentos contaminados se refiere. En años posteriores, la iniciativa política se delegó en las comunidades autónomas como consecuencia de la Ley Básica de Residuos de 1998 (Ley 10/98, de 21 de abril). Por esta, las comunidades tienen la responsabilidad de identificar e inventariar los espacios contaminados y por tanto la definición de las prioridades de actuación. Hasta la fecha, las comunidades autónomas han establecido la política de gestión de suelos contaminados, han desarrollado los correspondientes inventarios y herramientas a utilizar, pero de forma desigual. Básicamente Cataluña,⁶² País Vasco⁶³ y La Rioja⁶⁴ destacan en este aspecto, habiendo desarrollado ya sus propias regulaciones y legislaciones específicas sobre suelos contaminados, tomando como referencia ejemplos de otros países. Sin embargo y al igual que como sucede con las diferentes legislaciones medioambientales europeas, presentan la misma errónea concepción y consideración del contenido pseudototal en vez de evaluar la movilidad o disponibilidad de los contaminantes.

De este modo, surge la necesidad de una modificación en la evaluación del impacto de los contaminantes medioambientales. Concretamente, en el caso de suelos y sedimentos contaminados entendidos como sistemas dinámicos, es necesario caracterizar el equilibrio existente entre el contenido pseudototal (inactivo e inerte) la fracción móvil (soluble, bastante activa y biodisponible) y la fracción movilizable (potencialmente biodisponible, liberable y parcialmente activa), mediante la utilización de diferentes soluciones extractantes para la determinación y evaluación de cada fracción por separado. Por este hecho y con el objetivo de evaluar el impacto de los elementos traza en suelos y sedimentos contaminados, es necesario una mejora, actualización o adaptación de la normativa legal vigente, tanto a nivel estatal como europeo y mundial, con relación a los análisis pertinentes a efectuar, las fracciones a evaluar y las especies a determinar.⁶⁵

1.6. ESPECIACIÓN QUÍMICA

Como anteriormente se ha comentado en el apartado 1.4, la distribución, movilidad, disponibilidad y toxicidad de los metales pesados, dependerá no solo de sus concentraciones, sino que también de las formas en las que se encuentran presentes y en gran medida, de las características de la superficie de la partícula, la fortaleza de unión y de las propiedades de la disolución que está en contacto con la fase sólida. Como consecuencia de la naturaleza heterogénea de los suelos, conformados por mezclas de sustancias orgánicas y organominerales, minerales arcillosos, óxidos de Al, Fe y Mn, sustancias solubles y otros componentes, los mecanismos de enlace de los elementos traza en los suelos son muy variados y cambian con la composición y propiedades físicas de este. Es decir, los iones metálicos forman diferentes especies dependiendo del tipo de asociación que presentan con respecto a los diferentes componentes del suelo, superficies reactivas, lugares de enlace externos o internos con diferentes energías de enlace. En general, los iones metálicos se encuentran distribuidos en las diferentes fases presentes en suelos como por ejemplo, la materia orgánica, los oxihidróxidos de hierro, aluminio y manganeso, los minerales filosilicatados, los carbonatos y los sulfuros. No obstante, condiciones medioambientales cambiantes, tanto naturales como antropogénicamente favorecidas, influirán sobremanera en el comportamiento de dichos metales y en la forma en la que se encuentran, cambiando la distribución original de estos.

En este sentido, será necesario la evaluación y caracterización de las formas químicas más importantes de los elementos para comprender las transformaciones que entre ellas se producen, la probabilidad con la que suceden, así como la información que puede deducirse para la estimación de las consecuencias medioambientales derivadas. Esta caracterización se lleva a cabo por medio de lo que se conoce como especiación química, aplicándose en campos tales como la determinación de la toxicidad y ecotoxicidad específica de ciertos elementos, el control de productos farmacéuticos, el control de procesos tecnológicos, los análisis clínicos, el estudio de los ciclos biogeoquímicos de ciertos compuestos químicos, el control de calidad de productos alimentarios o la investigación del impacto medioambiental de instalaciones tecnológicas. A partir de la Tabla 1.12, pueden observarse ejemplos de las principales aplicaciones de los análisis de especiación.

Con todo, la determinación de la presencia de ciertas especies es un proceso laborioso a diferencia de la determinación del contenido total, ya que durante las diferentes etapas del procedimiento analítico de análisis, las condiciones pueden producir cambios en la especiación de los elementos en las muestras, en la distribución de las especies, etc.

Tabla 1.12. Principales características de los análisis de especiación en función del área de aplicación.⁶⁶

Dicha tabla se proporciona como muestra de las diferentes acepciones del término especiación.

TIPO DE ANÁLISIS DE ESPECIACIÓN	ÁREA DE APLICACIÓN	CARACTERÍSTICAS	EJEMPLOS
		<u>Especiación física.</u>	
	Análisis de polución medioambiental (aire, agua, suelo)	Análisis de especiación dedicado a la investigación de procesos químicos o bioquímicos para diferentes elementos en el medioambiente.	Análisis de trazas de metales (fracción soluble y suspendida) Análisis de especiación de trazas metálicas presentes en suelos o sedimentos tras una extracción secuencial (SES).
		<u>Especiación química</u>	
Screening speciation	Análisis de polución medioambiental. Análisis de contaminación de productos alimentarios	El caso más simple de análisis de especiación, detección y determinación de un analito definido	Deter. de Sn(Bu) ₃ en agua, sedimentos, tejidos. Deter. de Hg(Me) en tejidos
Especiación de grupo	Análisis de polución medioambiental. Análisis de contaminación de productos alimentarios. Ecotoxicología	Determinación del nivel de concentración de un grupo específico de compuestos o elementos existente en diferentes compuestos y formas y un estado de oxidación específico.	Det. de compuestos de Cr. Cr(VI). Det. de los niveles de concentración de diferentes formas de Hg(elemental, inorgánico y orgánico)
Especiación de distribución	Análisis de polución medioambiental Ecotoxicología	Análisis de especiación asociado a muestras biológicas	Det. de trazas de metal en sérum, células sanguíneas. Det. de metales pesados en plantas.
Especiación individual	Análisis de polución medioambiental. Análisis de contaminación de productos alimentarios Ecotoxicología	El análisis de especiación más complicado. Aplicación de técnicas de fraccionación y separación. Típicamente acoplamiento de técnicas cromatográficas y espectrofotométricas	Identificación y determinación de especies químicas definidas como estructura nuclear, electrónica o molecular.

De entre los análisis de especiación, los más prometedores, aquellos basados en la determinación directa de la especiación en un material sólido sin una previa separación de la matriz sólida, se encuentra limitados al estudio de componentes mayoritarios, ya que de las pocas técnicas analíticas disponibles, la sensibilidad es bastante limitada como para la determinación de elementos a nivel de trazas. De entre dichos métodos directos, cabe citar la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), la absorción de rayos-X extendida por parte de la estructura fina (EXAFS), la resonancia magnética nuclear (RMN), la espectroscopia de resonancia de spin del electrón (ESR) o la espectroscopia Mössbauer.^{60,67} No obstante, con el tiempo, los análisis de especiación se acercan cada día más a lo que se considera como el método analítico ideal para determinar la especiación de los elementos en muestras contaminadas. Este sería aquel que permitiera efectuar análisis directamente *in vivo* o *in situ*, de forma no invasiva ni destructiva, sin alterar la transformación natural de las especies, permitiendo controlar su evolución a lo largo del tiempo en el sistema

Con el objetivo de determinar la forma química en la que se presentan los elementos y evitar los inconvenientes anteriormente citados, se han desarrollado progresivamente metodologías para la determinación cualitativa y cuantitativa de las especies específicas de los elementos. También han jugado un papel muy importante los desarrollos tecnológicos e instrumentales, ya que hasta hace poco la metodología analítica limitaba la determinación de especies concretas a unos niveles de concentración no demasiado bajos, debido a la falta de sensibilidad de la instrumentación existente.

Sin embargo, el concepto de especiación química debe ser cuidadosamente utilizado. Puede entenderse como una descripción de la abundancia de las especies de un elemento, de la reactividad de estas o de su transformación hacia otras especies.⁶⁸ Dada la extensa aplicabilidad del término especiación, ampliamente discutido como tal debido al gran número de significados que engloba, este es hallado en la bibliografía frecuentemente con definiciones discordantes entre sí.⁶⁷ En poco tiempo, se ha convertido en un término con un significado de algo original, sofisticado y modificable, que ha provocado un creciente abuso del término, actualmente utilizado para atraer la atención de los lectores. Por ello, es necesario aclarar los diferentes significados del término especiación. La definición oficial y estándar del término proporcionada por la IUPAC,⁶⁹ considera los análisis de especiación como *aquellos procesos que conducen a la identificación y determinación de las diferentes formas químicas y físicas de un elemento presentes en una muestra*. Esta definición y la de especie química entendida como *aquella forma de un elemento definida por la composición isotópica, electrónica o estado de oxidación, y/o estructura molecular* son muy apropiadas para la descripción de especies en disolución. Sin embargo, cuando nos referimos a sólidos (suelos, sedimentos, materiales geoquímicos y biológicos), la definición anterior excluye aspectos fundamentales del campo de la especiación relativos a la interacción selectiva de las especies químicas con las distintas fases o componentes de dichos materiales sólidos, relegando este conocimiento a los procedimientos de fraccionación y extracción selectiva clasificados como metodología de fraccionación. Por ello, también deben considerarse en los estudios de especiación los procesos de transformación o de distribución de especies, su actividad analítica, o de la identificación y determinación de especies químicas, así como de su distribución.

Considerando los aspectos anteriores, el término especiación⁶⁵ puede redefinirse como i) los procesos de identificación y cuantificación de diferentes especies o fases presentes en un material o ii) la descripción de las cantidades y clases de especies o formas presentes en un material. En ambos casos, las especies químicas se definen funcional, operacional o específicamente.

1.6.1. FRACCIONACIÓN QUÍMICA

Teniendo presente lo expuesto anteriormente, desde el punto de vista operacional, las especies químicas presentes en materiales sólidos son determinadas tras someter la muestra a una serie de procesos físicos o químicos para aislar o solubilizar dichas especies. En este sentido, la metodología de aislamiento está basada fundamentalmente en la utilización de procesos de extracción química selectiva, también conocidos como procedimientos de especiación operacional, aunque dado el carácter de las operaciones de dichos procesos debería entenderse como metodología de fraccionación. En el caso de suelos o sedimentos, dicho fraccionamiento busca la liberación selectiva de los metales asociados a las diferentes fases mineralógicas presentes en los materiales de origen geológico. Las fracciones y los reactivos extractantes asociados que con mayor frecuencia son considerados dentro de los procedimientos de fraccionación, se discuten a continuación de forma más detallada, diferenciando fundamentalmente entre i) la fracción soluble, ii) la fracción intercambiable, iii) la fracción asociada a los carbonatos, iv) la fracción asociada a los óxidos de hierro y manganeso, v) la fracción asociada a la materia orgánica y vi) la fracción residual.

1.6.1.1. FRACCIÓN SOLUBLE

También entendida como solución del suelo, contiene las especies solubles en agua, fundamentalmente iones libres o complejados por la materia orgánica soluble y otros constituyentes. La extracción de esta fracción comporta la liberación de la mayor parte de las sales solubles y solutos atrapados y presentes en el agua intersticial, o en forma de films adheridos a las superficies del sustrato. Dada su naturaleza y la fácil lixiviación de dicha fracción, el contenido es estimado como el más móvil o potencialmente disponible. Sin embargo, dicha fracción presenta problemas por una parte asociados al poco carácter tamponante del medio extraído, así como problemas asociados a la determinación de los metales presentes, ya que con frecuencia, se encuentran en concentraciones inferiores a los límites de cuantificación de las técnicas instrumentales comúnmente empleadas. Por lo general, el contenido de esta fracción con respecto al pseudototal no suele ser superior al 0.5%. Los procedimientos comunes para llevar a cabo su extracción no requieren de la utilización de extractantes sino más bien de procedimientos físicos como la centrifugación, desplazamiento, filtración o diálisis.⁷⁰ Podría considerarse que en muestras con un porcentaje de humedad bastante reducido, una extracción con agua podría asimilarse al contenido de la solución del suelo, sin embargo, dichos extractos conllevan una serie de cambios como consecuencia de los procesos de rehumidificación del material que inducen una falta de similitud con la solución del suelo inicial. Por otra parte, el contenido iónico de una extracción con agua con respecto a la solución del suelo dista mucho de la semejanza, de forma que

extracciones alternativas utilizando soluciones salinas neutras como cloruro de calcio o nitrato de sodio son frecuentemente empleadas. No obstante, dichos reactivos no actúan preferentemente sobre la fracción soluble, sino más bien sobre la fracción intercambiable.

1.6.1.2. FRACCIÓN INTERCAMBIABLE

Asociados a esta fracción se encuentran los metales adsorbidos o retenidos en la superficie de las partículas del sólido por interacciones electrostáticas débiles, metales liberables por procesos de intercambio iónico y metales que pueden coprecipitar en presencia de carbonatos. Mediante cambios de las condiciones de acidez del medio, la composición iónica o la aparición de procesos de adsorción-desorción, se puede variar la movilidad de los metales asociados a esta fracción, la presencia de los cuales, acostumbra a ser minoritaria a excepción de muestras con un grado de contaminación considerable. Por lo general, se estiman contenidos en dicha fracción del 2% respecto al contenido pseudototal. La extracción de los metales asociados a esta fracción se lleva a cabo utilizando disoluciones extractantes preparadas a partir de sales neutras como las mostradas en la Tabla 1.13.

Tabla 1.13. Reactivos comúnmente utilizados para la extracción de metales asociados a la fracción intercambiable.

Reactivos	[mol · L ⁻¹]	pH	Ref.
MgCl ₂	1	7	[71]
	1	7	[72,73]
NH ₄ OAc	1	8	[74]
	0.01	7	[75]
NaNO ₃	0.1	7	[76]
BaCl ₂	1	7	[77]
AlCl ₃	0.3	6-7	[78]
Mg(NO ₃) ₂	1	7	[77]
	0.5	7	[79]
CaCl ₂	0.1	7	[80]
	0.01	7	[80]
KNO ₃	1	7	[81]
Ca(NO ₃) ₂	0.1	7	[77]
NH ₄ Cl	1	7	[82]
NH ₄ NO ₃	1	7	[77]

El empleo de estos electrolitos promueve el desplazamiento de los iones metálicos asociados a los lugares cargados negativamente de la superficie de las partículas por atracción electrostática. No obstante, estos electrolitos no suscitan la desintegración de los fragmentos minerales ni la disolución gradual de los componentes solubles del sustrato, como por ejemplo el MgCl₂, el cual no ataca a la materia orgánica, los silicatos o los sulfuros.^{71,83} En algunos de estos extractantes, el papel complejante del anión es importante ya que aumentan la liberación de iones metálicos, como es el caso de los

aniones cloruros. Generalmente, disoluciones concentradas, aproximadamente $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, se emplean en dichas extracciones, aunque en algunos casos, soluciones más diluidas y más representativas del contenido salino en sistemas reales son empleadas. No obstante, en algunos casos, soluciones concentradas de algunos extractantes, como por ejemplo el NH_4Cl empleado para tratar sustratos con capacidades tamponantes reducidas, pueden disminuir suficientemente el pH como para originar la hidrólisis de las arcillas como consecuencia del proceso competitivo ejercido por los H^+ . De entre todos los extractantes citados, el más utilizado suele ser el NH_4OAc , ya que por una parte promueve el desplazamiento por intercambio iónico de los iones en la interfase de la vermiculita, mientras que por otra parte, los complejos metálicos que se forman con los iones acetato son más estables que los cloruros. En definitiva, se favorece el intercambio y se reduce la readsorción o precipitación de los iones metálicos solubilizados.

1.6.1.3. FRACCIÓN ASOCIADA A LOS CARBONATOS

Los metales que se liberan en esta fracción se encuentran coprecipitados con minerales carbonatados aunque también, metales adsorbidos específicamente sobre la superficie de arcillas, la materia orgánica y los oxihidróxidos de Fe y Mn han sido asociados a esta fracción como consecuencia de la falta de selectividad de los reactivos extractantes empleados.⁸³ Dicha fracción es sensible a los cambios de pH, liberando los metales asociados a través de procesos de disolución de los carbonatos a pH cercanos e inferiores a 5. Para ello se utilizan reactivos tales como los que se muestran en la Tabla 1.14.

Tabla 1.14. Reactivos comúnmente utilizados para la extracción de metales asociados a la fracción de los carbonatos.

Reactivo	[$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$]	pH	Ref.
NaOAc/HAcO tamponado	1	5	[71,73, 79,83]
		4.74	[84]
HAcO no tamponado	0.1	2,85	[75]
		2,45	[85]
		2,34	[86,87,81]
EDTA	0.05	7	[80,88]

Comúnmente, una solución tampón concentrada ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) a pH 5 de NaOAc/HAcO es utilizada como reactivo extractante, ya que aproximadamente un 99% del Ca^{2+} asociado a carbonato de calcio es extraído. La falta de selectividad atribuida a este reactivo puede ser objetada al considerar que el contenido de Fe y Mn en dichos extractos puede proceder de los carbonatos de dichos metales y no de los oxihidróxidos.⁸⁹ En otros casos, el Fe y Mn hallados en dicha fracción se encontró en un estado

reducido, por lo tanto no procedente de un ataque parcial a los óxidos de Fe/Mn.⁸³ A concentraciones más reducidas ($0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), se ha observado que la extracción puede ser eficiente para sustratos con un contenido reducido de carbonatos, pero resulta incompleta cuando la presencia de carbonatos supera el 16 %. De hecho, la eficiencia de la disolución de los carbonatos depende de parámetros como el tamaño de partícula, la composición inicial y naturaleza de los carbonatos o la cantidad de muestra.⁷⁷ Reducir la relación sólido:volumen, adaptándola al contenido de carbonato inicial de la muestra, aumentar la concentración de la solución tampón, ajustar el pH durante la extracción o incrementar el tiempo de extracción son modificaciones que pueden mejorar la eficiencia de la extracción.⁹⁰ En otros casos, se recomienda la utilización de soluciones de ácido acético sin tamponar. Sin embargo, dicho reactivo es incluso menos específico puesto que puede producirse el ataque de los silicatos y particularmente de zeolitas.⁸³

1.6.1.4. FRACCIÓN ASOCIADA A LOS ÓXIDOS DE Fe Y Mn

Presentes en forma de nódulos, componentes de matriz, cemento entre partículas o recubrimiento de partículas, los óxidos de Fe y Mn actúan como secuestradores de metales traza a través de diferentes mecanismos, como por ejemplo, la coprecipitación, adsorción, intercambio iónico o penetración en la red cristalina⁹¹. Los iones metálicos asociados a dichos óxidos pueden presentarse en forma intercambiable o débilmente adsorbidos, moderadamente fijados en óxidos amorfos o fuertemente enlazados en minerales como la goetita. Bajo condiciones anóxicas (Eh bajos, por lo tanto se favorecen los procesos de reducción) los oxihidróxidos de Fe y Mn son termodinámicamente inestables, por lo que controlando el pE y el pH de los reactivos extractantes, puede producirse la disolución de alguna o todas las fase metal-óxido.

Los reactivos utilizados para la evaluación de esta fracción suelen ser agentes reductores con un ligando capaz de retener los iones liberados en forma soluble. La eficiencia de este ligando vendrá determinada por su potencial de reducción y su capacidad para atacar las diferentes formas cristalinas de los oxihidróxidos de Fe y Mn. Considerando la presencia de óxidos cristalinos y amorfos con diferentes solubilidades, el proceso de extracción puede producirse en dos o tres etapas diferenciadas incluyendo los óxidos fácilmente reducibles (óxidos de manganeso), los óxidos moderadamente reducibles (óxidos amorfos de hierro) y los óxidos menos solubles (óxidos cristalinos de hierro).

Existe una amplia variedad de reactivos utilizados para aislar los elementos asociados a esta fracción tal y como se observa en la Tabla 1.15. No obstante, dependiendo del reactivo extractante empleado

para disolver los oxihidróxidos, especialmente en el caso de reactivos ácidos, se puede favorecer el ataque de los silicatos, principalmente si el tamaño de partícula es reducido, con lo que la selectividad del reactivo se ve mermada.⁸³

Tabla 1.15. Reactivos comúnmente utilizados para la extracción de metales asociados a óxidos de hierro y manganeso.

Reactivos	[mol L ⁻¹]	pH	T (C)	Tiempo	Tipo óxido extraído	Medio	Ref.
NH ₂ OH HCl HAcO 25% v/v	2	2	96	6 h	Fe y Mn		[71,92]
			80				[82]
	0.04	2	20	3 h	Mn		[75]
			100		Fe moder. reducible		[81]
	0.1	2	96	6 h	Fe		[93]
			20	4 h	Fe y Mn		
		98	1 h				
0.25	1.7	96	6 h	Fe y Mn amorfos, algunos cristalinos de Fe		[77]	
HAcO	0.5	2.4	20	24 h	Fe y Mn fácilmente reducibles		[85]
HNO ₃	0.01	2	20	30 min	Mn		[94,95]
			25	45 min	Fe, Mn fácilmente reducible		[79,81]
					Fe y Mn carbonatos		[96]
HCl	0.25	< 1	50	30 min	Fe amorfos		[94]
				40 min			[97]
NH ₄ C ₂ O ₄ H ₂ C ₂ O ₄	0.2	3	20	4 h	Fe amorfos	Oscuridad	[79,98,99,100]
		3.3	20		Fe amorfos, Al y silicatos	Oscuridad	[101]
	0.2	3.3	60		Fe	Ultravioleta	[101]
		3	20	24 h	Fe, Mn moder. reducibles		[102]
NH ₄ C ₂ O ₄ H ₂ C ₂ O ₄ Ác. ascórbico	0.2 0.2 0.1	3	97	30 min	Fe cristalinos		[98]
NH ₄ C ₂ O ₄	0.2	3.3	20	4 h	Fe amorfos	Oscuridad	[103,104]
NH ₄ C ₂ O ₄ Ác. ascórbico	0.2 0.1	3	100	30 min	Fe cristalinos		[74,103,104]
NH ₄ C ₂ O ₄ H ₂ C ₂ O ₄	0.175	3.25	20	15 h	Fe y Al		
			2 h				
	0.1	3.25	20	4 h	Fe amorfos y Al	Oscuridad	[106]
			100	30 min	Fe cristalinos y Al		[106]
		20	4 h	Fe	Oscuridad	[107]	

Entre ellos cabe destacar el cloruro de hidroxilamina disuelto en ácido acético o ácido nítrico. La capacidad de este reactivo para disolver los diferentes óxidos dependerá del pH del extractante, la concentración del reactivo, el tiempo de extracción o la temperatura de esta extracción. De este modo, mientras que la disolución de los óxidos de Mn es un proceso fácil y rápido, la cantidad de óxidos de Fe disueltos es bastante reducida. Un aumento de la concentración del reactivo o el tiempo de extracción favorecerá la cantidad de Fe liberada y por tanto la cantidad de óxidos disueltos. Si se reduce más el pH, también se puede favorecer un aumento de la disolución, no obstante, también se promoverá una

disolución colateral de los aluminosilicatos, es decir la fracción residual, reduciendo la selectividad del extractante.⁷¹ Este ataque se ve minimizado al utilizar el cloruro de hidroxilamina en una solución tamponada con ácido acético o citrato sódico. En el primer caso, se evitan los procesos de readsorción, favoreciendo una ruptura de los enlaces de los metales traza con los óxidos amorfos y pobremente cristalinos de Fe sin atacar la fracción de la materia orgánica,¹⁰⁸ mientras que en el segundo caso, se favorece un incremento de la disolución de los óxidos amorfos de Fe. Otra alternativa, se basa en llevar a cabo la extracción a temperatura elevada (96-100 C). En este caso, dependiendo del contenido total de Fe, la eficiencia de la extracción será muy variable y se requerirán extracciones adicionales para completar dicha extracción.¹⁰⁹⁻¹¹⁰

El ditionito sódico en combinación con una solución de citrato sódico y NaHCO₃ añadido para ajustar el pH a 7,3, también es utilizado como agente extractante de esta fracción. Esta mezcla también es conocida con el nombre DCB. Este poderoso agente reductor puede disolver la combinación de óxidos amorfos y cristalinos en el rango de pH 7-8, pero para ello es necesario llevar a cabo la reacción a elevada temperatura (80 C) durante 15 minutos y por duplicado.¹¹¹ Sin embargo, este reactivo requiere purificaciones complejas para eliminar la contaminación de Zn asociada,⁷²⁻⁸¹ así como una precipitación inducida de sulfatos y sulfuros que conduce a una subestimación del contenido de metales en la fracción de los óxidos de Fe y Mn, por lo que el DCB tiene una escasa utilización.⁹⁸

Otro extractante empleado es la combinación de soluciones tamponadas de oxalato/ácido oxálico, las cuales permiten una extracción más selectiva de los diferentes óxidos de hierro gracias a las elevadas constantes de complejación para Fe³⁺ y Fe²⁺, así como su bajo potencial de reducción ($E^{\circ} = -0.38$ V). La acción de este reactivo se encuentra catalizada por la luz, de forma que en la oscuridad y a temperatura ambiente, se provoca la disolución de los óxidos amorfos la cual se ha observado que depende de la naturaleza y concentración de grupos hidroxilo en la superficie.¹¹² En caso contrario, y bajo el efecto catalítico de la luz UV, se acelera el ataque de los óxidos de Fe cristalinos.⁹⁸ No obstante, la efectividad de dicho extractante se ve supeditada al uso adicional de un compuesto reductor como el ácido ascórbico y a un aumento de la temperatura,⁷⁷ obteniendo un ataque semejante al obtenido utilizando como extractante el ditionito sódico. Con todo, este reactivo presenta inconvenientes debido a la formación de complejos estables de Al⁹⁸ y a la extracción de Fe de los posibles compuestos orgánicos,⁹⁴ induciendo la correspondiente sobreestimación del contenido de metales en la fracción de los óxidos cristalinos de Fe.

1.6.1.5. FRACCIÓN ASOCIADA A LA MATERIA ORGÁNICA Y SULFUROS

Los elementos traza se presentan asociados o incorporados a la materia orgánica, bien como recubrimiento de las partículas minerales, o como detritos de la biota o los organismos vivos, en estos últimos casos, como consecuencia de los procesos de bioacumulación.¹¹³ En los suelos y sedimentos, el contenido orgánico se encuentra constituido por los ácidos húmicos, fúlvicos y sustancias no húmicas como los carbohidratos, proteínas, péptidos, aminoácidos, ceras, grasas y resinas. Bajo condiciones oxidantes, se origina la degradación de la materia orgánica así como también de los sulfuros con la consecuente liberación de los metales traza adsorbidos.¹¹⁴ Existe una gran variedad de agentes extractantes utilizados para aislar esta fracción tal y como se observa en la Tabla 1.16.

Tabla 1.16. Reactivos comúnmente utilizados para la extracción de metales asociados a la materia orgánica.

Reactivos	Conc. ^a	Procedimiento	Posicionamiento entre etapas	Ref.
H ₂ O ₂ , pH 2 HNO ₃	30% 0.02	2h a 85 C	Tras destrucción óxidos Fe y Mn	[71,75,85,86,81]
		3 h a 85 C enfriar	Tras extracción óxidos Mn y antes disolución óxidos de Fe	[92,102, 79]
H ₂ O ₂	30%	5 h a T ^a ambiente	Tras intercambiable	[77]
		1h a 98 C	Entre extracción de los óxidos de Fe y Mn	[77]
NaClO, pH 8.5	0.7	5 h 85 C, por duplicado	Tras carbonatos antes de extracción Fe	[84]
		Hervir 30 min por duplicado 40 min en placa calefactora 3 extracciones de 15 min a 95 C	Tras intercambiable	[115,116]
NaOH	0.5	16 h a T ^a ambiente	Tras intercambiable	[80]
			Antes de los carbonatos	[117]
Na ₄ P ₂ O ₇ , pH 10	0.1	24 h a T ^a ambiente	Entre extracción de óxidos de Fe y Mn	[95]
		20 h a T ^a ambiente	Antes de la extracción de los óxidos	[79]
		16 h a T ^a ambiente	Antes de la extracción de carbonatos	[77]
K ₄ P ₂ O ₇	0.1	24 h a T ^a ambiente	Entre extracción de óxidos de Fe y Mn	[97]

^amol L⁻¹

Sin embargo, la utilización de uno u otro reactivo y la eficiencia resultante de la extracción dependerá de las fracciones que con anterioridad hayan sido tratadas. Entre los extractantes citados, cabe destacar el peróxido de hidrógeno, normalmente diluido o estabilizado en soluciones ácidas de ácido nítrico para evitar la readsorción por parte de posibles óxidos de hierro liberados en el transcurso de la oxidación y que podría suceder a pH elevados. Generalmente, tras la oxidación, se suele llevar a cabo una extracción con NH₄OAc acidificado para evitar la readsorción. No obstante, el peróxido de hidrógeno presenta una serie de inconvenientes como la lentitud de la oxidación, lo que requiere un calentamiento prolongado y en varias etapas para que la extracción sea efectiva en cierta medida. Por otra parte, en general no se consigue una destrucción total de la materia orgánica y los sulfuros son

solo parcialmente disueltos,⁷¹ pero existen otros inconvenientes adicionales como el producto mayoritario de la oxidación como es el ácido oxálico capaz de disolver óxidos de hierro remanentes los cuales generaran los consecuentes oxalatos que coprecipitarán los metales liberados.⁸³ Como contrapartida, la posibilidad de eliminar el exceso de agente extractante por medio de la evaporación, favorece el uso de este extractante.

Otro reactivo empleado es el hipoclorito sódico en soluciones alcalinas a pH 8-9,5 a elevadas temperaturas, el cual presenta una mayor efectividad en la destrucción de la materia orgánica sin atacar a los aluminosilicatos. Dicha extracción se efectúa en cortos periodos de tiempo y de forma repetitiva para conseguir una disolución eficiente, dada la inestabilidad del reactivo. No obstante, la disolución del material húmico con bases fuertes se asocia por otra parte a la precipitación de los hidróxidos de los metales traza liberados, subestimando consecuentemente la cantidad real liberada.

También se ha utilizado pirofosfato sódico o hidróxido sódico, pero ambos extractantes a pesar de promover la dispersión de los coloides orgánicos, inducen la extracción de óxidos de hierro y el ataque de aluminosilicatos y arcillas, así como la inducción de la precipitación de los hidróxidos de los elementos traza liberados, lo cual limita su aplicabilidad.

Por otra parte, la utilización de ácidos concentrados o combinaciones de ácidos mejora la disolución de la materia orgánica y los sulfuros, pero la selectividad de la extracción se ve reducida al atacar la fracción residual.

1.6.1.6. FRACCIÓN RESIDUAL

Dicha fracción se encuentra constituida fundamentalmente por aluminosilicatos, materia orgánica refractaria, arcillas, en general, minerales primarios y secundarios que contienen los elementos traza en el interior de la red cristalina.

Dichos elementos traza se caracterizan por ser poco disponibles o bien de carácter inerte, dado que su movilización únicamente es posible bajo condiciones extremas. Para la estimación del contenido de dicha fracción se acostumbra a utilizar ácidos concentrados o mezclas de ellos, como el HNO₃, HCl, HClO₄ o el HF, tal y como se muestra en la Tabla 1.17. Por lo general, la estimación de dicha fracción, emplea digestiones a alta temperatura y presión utilizando los ácidos enumerados con anterioridad. Dichas digestiones se llevan a cabo en recipientes sellados de Teflón®, polipropileno, bombas de teflón

o vasos de digestión de horno microondas. Procedimientos alternativos evalúan esta fracción como la diferencia entre el contenido total de la muestra menos la cantidad total extraída tras las diferentes etapas de un esquema de extracción secuencial.

Tabla 1.17. Reactivos comúnmente utilizados para la digestión y extracción de metales asociados a la fracción residual.

Reactivo	Muestra digerida	Ref.
HF, HClO ₄	Sedimentos	[71]
	Sedimentos, suelos	[102,118]
HF, HNO ₃ , HCl	Sedimentos	[119]
	Suelos	[120]
HNO ₃ , HCl	Suelos	[74,104]
	Fangos	[80]
	Residuos	[77]
HClO ₄ , HNO ₃	Suelos	[103]
HClO ₄ , HNO ₃ , HF	Sedimentos	[81]
HF, HNO ₃	Fangos	[105]
H ₂ S ₂ O ₄ , HClO ₄ , HNO ₃ , HF	Suelos	[106]
HNO ₃	Sedimentos	[77]
	Suelos	[97]
	Fangos	[117]
HNO ₃ , H ₂ O ₂	Sedimentos	[77]

1.6.2. ESQUEMAS DE EXTRACCIÓN SECUENCIAL (SES)

La evaluación de las diferentes fracciones consideradas con anterioridad mediante una estrategia de carácter empírico, en la que se utiliza secuencialmente una serie de reactivos extractantes, da lugar a lo que se conoce como esquemas de extracción secuencial. Por lo general, dichos reactivos, poseen un poder extractante creciente con el objetivo de disolver, de la forma más selectiva posible, las porciones de metales pesados asociados a las diferentes fracciones definidas y presentes en el material estudiado. Las fracciones obtenidas y aisladas corresponden a formas de los metales progresivamente menos disponibles tal y como se observa en la Figura 1.6. Dentro de dicha serie de extractantes, por lo general, se utilizan sales no hidrolizables, ácidos débiles, agentes reductores, agentes oxidantes y ácidos fuertes.¹²¹

Dependiendo del objetivo del procedimiento de extracción, sus características dependerán del i) número de fracciones a estudiar y los metales asociados a estas, ii) el número de extractantes y su especificidad, iii) la naturaleza de los metales considerados, iv) la forma química en la que se presentan, v) la matriz en la que se encuentran presentes y vi) las técnicas analíticas utilizadas. Estos factores contribuyen a la diversidad de SES que se han generado a lo largo del tiempo, que

generalmente están constituidos por un número variable de etapas que oscila entre 3 y 8 tal y como se observa en la Tabla 1.18. A pesar de la falta de uniformidad en cuanto al número de etapas de los SES, dicha variabilidad, sin embargo, incluye cierto orden de extracción en referencia a las fracciones más disponibles, extrayéndose en primer lugar la fracción soluble, a continuación la fracción intercambiable, para proseguir con la fracción asociada a los carbonatos.

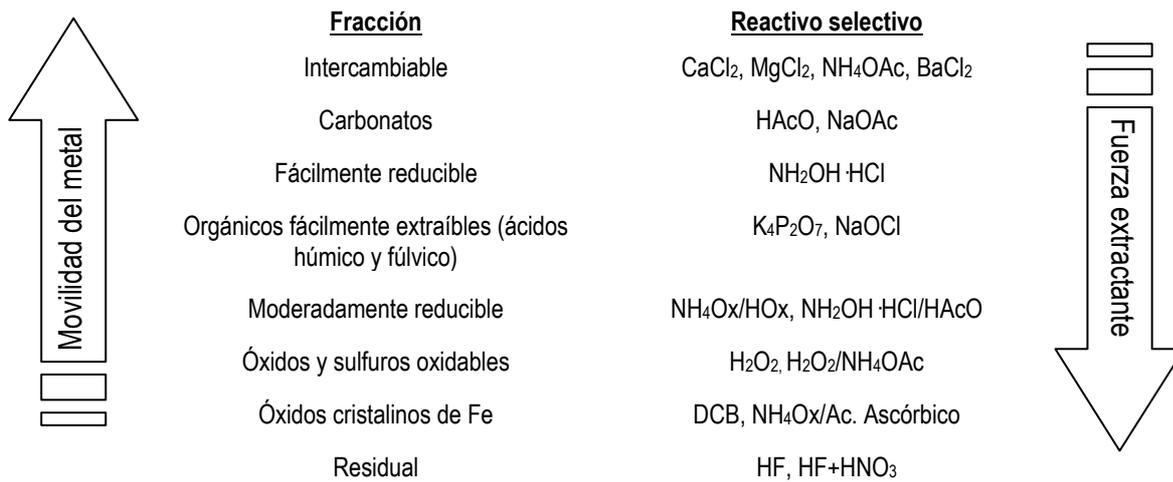
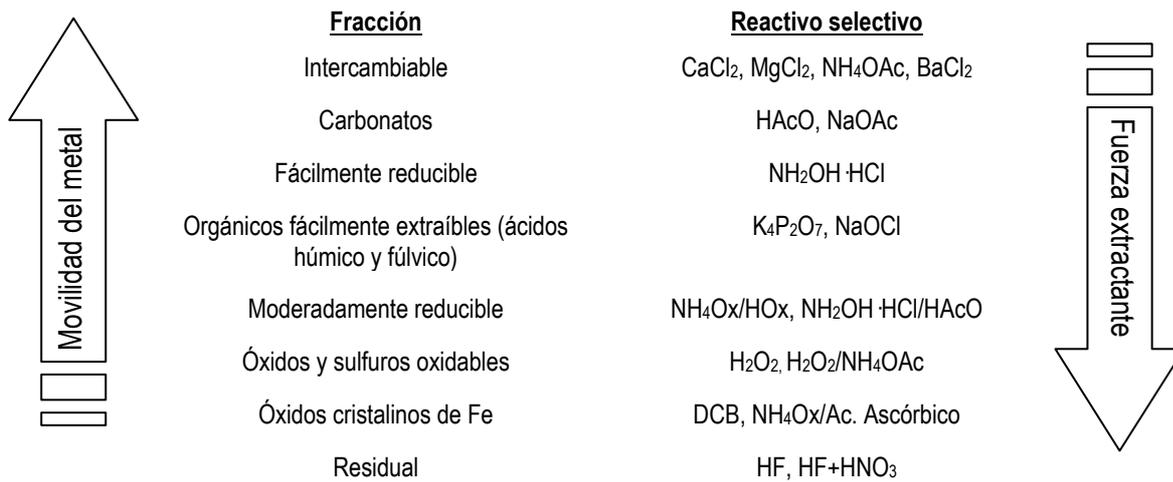
	<u>Fracción</u>	<u>Reactivo selectivo</u>	
	Intercambiable	CaCl ₂ , MgCl ₂ , NH ₄ OAc, BaCl ₂	
	Carbonatos	HAcO, NaOAc	
	Fácilmente reducible	NH ₂ OH · HCl	
	Orgánicos fácilmente extraíbles (ácidos húmico y fúlvico)	K ₄ P ₂ O ₇ , NaOCl	
	Moderadamente reducible	NH ₄ Ox/HOx, NH ₂ OH · HCl/HAcO	
	Óxidos y sulfuros oxidables	H ₂ O ₂ , H ₂ O ₂ /NH ₄ OAc	
	Óxidos cristalinos de Fe	DCB, NH ₄ Ox/Ac. Ascórbico	
	Residual	HF, HF+HNO ₃	

Figura 1.6. Relación entre la movilidad de los metales en las distintas fases y la fuerza extractante de los reactivos comúnmente empleados en los SES. Adaptado de [121].

No obstante, el orden en que se lleva a cabo la extracción de la fracción asociada a la materia orgánica y la fracción asociada a los óxidos de Fe y Mn ha generado ciertas discrepancias. Mientras que existen partidarios de la descomposición inicial de la materia orgánica, lo que conlleva una extracción más eficiente de las etapas posteriores,⁷⁹ otros abogan por la descomposición de la materia orgánica en último lugar, como paso previo a la determinación del contenido pseudototal del residuo generado por la extracción secuencial. En el primer caso, no obstante, no se considera la existencia de partículas inorgánicas de óxidos de hierro y manganeso ocluidas en la materia orgánica, las cuales, como consecuencia de la acidificación asociada a los procesos de oxidación, son disueltas, sobrestimando el contenido real de la fracción oxidable.¹²² Observando detalladamente la Tabla 1.18, puede apreciarse la variabilidad de reactivos empleados para extraer una misma fracción, de forma que teniendo en cuenta que la interacción entre las fases sólidas y los extractantes pueden alterarse dependiendo de los parámetros experimentales, como la concentración del reactivo, el pH final del extracto, la relación sólido volumen, la temperatura o el tiempo de contacto, es obvio que los resultados obtenidos experimentalmente, serán difícilmente comparables. Por esto, es necesaria una estandarización de las condiciones de extracción.

Tabla 1.18. Reactivos más comúnmente empleados en las distintas fracciones de los procedimientos de extracción secuencial. Adaptado de Kersten and Förstner[60]

Intercambiable	Asociada carbonatos	Fácilmente reducible	Fácilmente oxidable	Moderadamente reducible	Oxidable y sulfuros	Óxidos cristalinos	Ref.
CaCl ₂	HAcO		K ₄ P ₂ O ₇	NH ₄ Ox/HOx			[123]
MgCl ₂			NaOCl/DCB			DCB	[124]
NH ₄ OAc		NH ₂ OH HCl, pH=2			H ₂ O ₂ /NH ₄ OAc	DCB	[125]
	HAcO	NH ₂ OH HCl, pH=2		NH ₂ OH ·HCl/HAcO	H ₂ O ₂ /NH ₄ OAc		[126]
		NH ₂ OH HCl, pH=2	NaOCl	NH ₄ Ox/HOx		DCB	[127]
MgCl ₂	NaOAc, pH=5			NH ₂ OH ·HCl/HAcO	H ₂ O ₂ /NH ₄ OAc		[71]
NH ₄ OAc/MgOAc		NH ₂ OH HCl, pH=2			H ₂ O ₂ /NH ₄ OAc		[128]
		NH ₂ OH HCl, pH=2	NaOCl	NH ₂ OH ·HCl/HAcO			[129]
BaCl ₂	NaOAc, pH=5			NH ₂ OH ·HCl/HAcO	H ₂ O ₂ /NH ₄ OAc		[130]
Mg(NO ₃) ₂		NH ₂ OH HCl, pH=2	NaOCl	NH ₄ Ox/HOx			[115]
MgCl ₂	NaOAc, pH=5	NH ₂ OH HCl, pH=2		NH ₂ OH ·HCl/HAcO	H ₂ O ₂ /NH ₄ OAc		[131]
MgCl ₂	NaOAc, pH=5			NH ₂ OH ·HCl/HAcO	H ₂ O ₂ /NH ₄ OAc		[132]
NH ₄ OAc		NH ₂ OH HCl/HAcO			H ₂ O ₂ /NH ₄ OAc	NH ₂ NH ₂ ·HCl	[133]
NH ₄ OAc	NaOAc, pH=5	NH ₂ OH HCl, pH=2		NH ₄ Ox/HOx	H ₂ O ₂ /NH ₄ OAc		[134]
MgCl ₂	NaOAc, pH=5/NH ₂ OH HCl		Na ₄ P ₂ O ₇	NH ₂ OH ·HCl/HAcO	H ₂ O ₂ /NH ₄ OAc		[135]
NH ₄ OAc		NH ₂ OH HCl, pH=2			H ₂ O ₂ /NH ₄ OAc		[136]
NH ₄ OAc	NaOAc, pH=5	NH ₂ OH HCl, pH=2		NH ₂ OH ·HCl/HAcO	H ₂ O ₂		[137]
NH ₄ OAc	NaOAc, pH=5	NH ₂ OH HCl, pH=2		NH ₄ Ox/HOx	H ₂ O ₂ /NH ₄ OAc		[122]
Ca(NO ₃) ₂ /Pb(NO ₃) ₂	HAcO/Ca(NO ₃) ₂	NH ₂ OH HCl, pH=2	K ₄ P ₂ O ₇	NH ₄ Ox/HOx		NH ₄ Ox/HOx	[138]
MgCl ₂	NaOAc, pH=5		Na ₄ P ₂ O ₇	NH ₄ Ox/HOx			[139]
NH ₄ OAc			Benceno/metanol	HCl			[140]
NH ₄ citrato		NH ₂ OH HCl, pH=2	NaOCl/HCl			NH ₂ NH ₂ ·HCl	[141]
	HAcO	NH ₂ OH HCl, pH=2			H ₂ O ₂ /NH ₄ OAc		[224]
Mg(NO ₃) ₂	NaOAc, pH=5	NH ₂ OH HCl, pH=2	Na ₄ P ₂ O ₇ , pH=10	NH ₄ Ox pH=3	H ₂ O ₂ /Mg(NO ₃) ₂	NH ₄ Ox/ascórbico	[79]
	NH ₄ OAc, pH=5	NH ₂ OH HCl/HAcO			HCl/NaOH/HNO ₃		[142]

1.6.2.1. APLICACIONES DE LOS SES

La consideración de la contaminación medioambiental y la aplicación de los diferentes SES existentes de un modo u otro permiten aportar información en relación a una serie de aspectos que fundamentalmente incluyen una aproximación acerca de la movilidad, disponibilidad y persistencia de los metales traza como contaminantes. Citados a continuación se muestran diferentes aplicaciones de los SES, tales como,

-  Obtención de información referente a la disponibilidad fisicoquímica y biológica de los metales así como su reactividad, la movilidad o persistencia en suelos contaminados.
-  Estimación e identificación de focos específicos de contaminación, la evolución de los contaminantes o la evaluación del riesgo de contaminación de aguas subterráneas. En este sentido, es necesario discernir en función del grado de peligrosidad asociado a la movilización de los contaminantes.
-  Elucidación de la química del suelo, la estructura y composición de los componentes del suelo, así como, mejorar la comprensión de los procesos y mecanismos de transporte que controlan la movilización y retención de los nutrientes y los elementos tóxicos en el suelo.
-  Representación gráfica resumida de lo que se conoce como patrones de fraccionación, donde se muestra la distribución de los metales entre las diferentes fracciones que conforman el material en estudio, tal y como se observa en la Figura 1.7.

En términos de matrices estudiadas, la variedad se encuentra relacionada con el número de distintos SES que han llegado a emplearse. Gran parte de las variaciones existentes de los SES se asocian a la necesaria adecuación al tipo de muestra estudiada, diferenciando principalmente su aplicación entre suelos y sedimentos, aunque también han sido empleados para la caracterización de otras matrices, tal y como se muestra en la Figura 1.8.

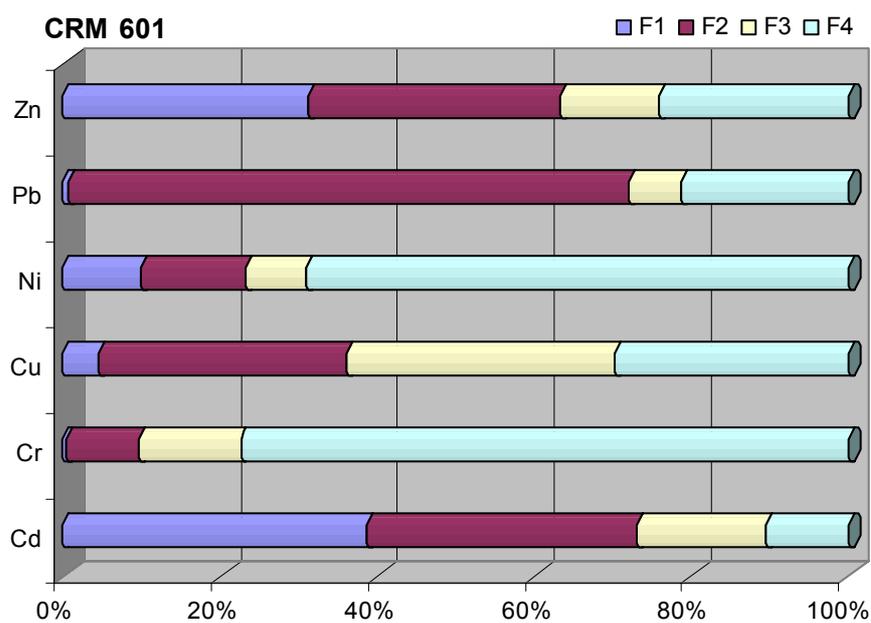


Figura 1.7. Patrón de fraccionamiento de un material de referencia certificado, CRM BCR 601, tras la aplicación de un SES. F1) Fracción intercambiable; F2) Fracción reducible; F3) Fracción oxidable; F4) Fracción residual.

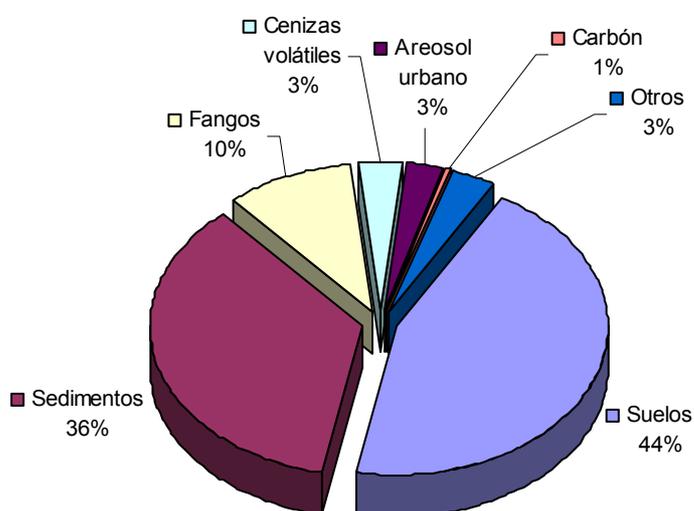


Figura 1.8. Matrices comúnmente estudiadas al aplicar SES. Datos primarios extraídos de Filgueiras, A., et al.¹⁴³

1.6.2.1.1. SES APLICADOS A SEDIMENTOS

En el caso de los sedimentos, su composición refleja flujos y aportaciones históricas recientes de frecuente carácter antropogénico. En este sentido, los SES permiten considerar las emisiones potenciales a largo plazo y la distribución entre las diferentes fases geoquímicas.¹²¹ De este modo, se han evaluado distintos tipos de sedimentos como, sedimentos de río,^{144-157,174} lago,^{113,158} laguna,^{159,160} estuario,¹⁶¹⁻¹⁶⁴ marismas,¹⁶⁵ costeros,^{166,167} marinos,^{114,168-170} procedentes de estaciones depuradoras¹⁷¹ o adyacentes a carreteras.¹⁷²

1.6.2.1.2. SES APLICADOS A SUELOS

Los suelos como mezclas heterogéneas de sustancias orgánicas y organominerales, reflejan variaciones como consecuencia de prácticas agropecuarias o la contaminación de origen antropogénico. Con la finalidad de evaluar la movilidad, disponibilidad o persistencia de los elementos traza, suelos de distintas características han sido estudiados. Por ejemplo, suelos destinados a prácticas agropecuarias,¹⁷³⁻¹⁸⁰ suelos en las inmediaciones de cuencas fluviales,^{120,79,140,181,182} suelos forestales,⁷⁴ suelos antropogénicamente contaminados principalmente en las inmediaciones de fundiciones o zonas industriales destinadas al tratamiento de metales,^{92,183-189} residuos mineros,¹⁹⁰⁻¹⁹² suelos adyacentes a carreteras^{193,194} y suelos contaminados artificialmente.^{108,195}

1.6.2.1.3. SES APLICADOS A OTRAS MATRICES

Existen otros tipos de matrices que han sido tratadas y evaluadas utilizando los SES pero de manera menos extensa. Entre ellas, cabe destacar los fangos de estaciones depuradoras para el tratamiento de aguas residuales (tratados térmicamente o no)¹⁹⁶⁻²⁰² residuos industriales,²⁰³ residuos sólidos urbanos compostados,²⁰⁴⁻²⁰⁸ o residuos procedentes del tratamiento de aceites.²⁰⁹ Otras matrices estudiadas de forma más minoritaria son las cenizas de plantas incineradoras,^{210,211} el aerosol urbano y las partículas en suspensión,²¹²⁻²¹⁴ materiales residuales estabilizados en cemento²¹⁵ o carbón.²¹⁶

1.6.2.2. SES DE TESSIER Y DEL BCR

De la consecuente revisión bibliográfica de las aplicaciones de los múltiples SES existentes, se deduce que los SES principalmente utilizados son el de Tessier y el desarrollado por el Community Bureau of Reference (BCR) conocido actualmente como Standards, Measurements and Testing Program (SM&T). En la Tabla 1.19, se recogen las condiciones experimentales y los reactivos extractantes empleados en ambos SES.

Tabla 1.19. Descripción de las condiciones experimentales de los procedimientos de extracción secuencial originales de Tessier y del Bureau Community of Reference.

SES-TESSIER						
ETAPA	Fracción	Reactivos	[mol·L ⁻¹]	Ratio ^a	Tiempo/T ^a	Obs.
1	Intercambiable	MgCl ₂	1	1:8	1 h a 25 C	pH=7
2	Asociada a carbonatos	HAcO/NaOAc	1	1:25	5 h a 25 C	pH=5
3	Asociada a óxidos de Fe y Mn	NH ₂ OH·HCl en HAcO	0.04	1:20	6 h a 96 C	
4	Asociada a la materia orgánica	H ₂ O ₂ + HNO ₃	30%(m/v); 0.02	1:5 + 1:3	2 h a 85 C	
		H ₂ O ₂ + NH ₄ OAc	30%(m/v); 3.2	1:3 + 1:5	3 h a 85 C 30 min a 25 C	
5	Fracción residual					
BCR-SES						
ETAPA	Fracción	Reactivos	[mol·L ⁻¹]	Ratio	Tiempo/T ^a	Obs.
1	Soluble en ácidos	HAcO	0.11	1:40	16 h a 20 C	
2	Fracción reducible	NH ₂ OH·HCl/HNO ₃	0.1	1:40	16 h a 20 C	pH=2
3	Fracción Oxidable	H ₂ O ₂ en HNO ₃	30%(m/v)	1:10	1 h a 20 C	Digerir y evaporar
		H ₂ O ₂ en HNO ₃	30%(m/v)	1:10	1 h a 85 C	
		NH ₄ OAc	1	1:50	16 h a 20 C	

^amg/ml

Mientras que el método de Tessier diferencia cinco fracciones, el del BCR solo considera tres (si se excluye la fracción residual, la cual hasta la revisión del protocolo inicial, no fue sugerida como etapa propicia de ser empleada), siendo las primeras etapas de cada método las que reflejan el contenido de metales más movilizables. Comparativamente, ambos métodos proporcionan un grado de estratificación semejante, a excepción de la fracción intercambiable del SES del BCR, la cual, equivaldría teóricamente a la suma de las dos primeras fracciones del SES de Tessier. Por otra parte, la eficiencia del extractante de la fracción reducible es superior en el método de Tessier, sobretodo para Pb y Ni, lo que refleja la diferencia en los patrones de fraccionamiento de estos elementos. De forma general, en el método de Tessier los metales se liberan mayoritariamente en la fracción reducible, mientras que en el método del BCR, la mayor extracción se da en la fracción oxidable. No obstante, al igual que otros SES presentan una serie de limitaciones.

1.6.2.3. LIMITACIONES DE LOS SES

A pesar de la aplicabilidad y de la información que proporcionan, son numerosas las limitaciones que presentan los SES,²¹⁷ asociadas a toda una serie de inconvenientes e incertidumbres comunes que

restringen su utilización y que afectan sobretodo a su reproducibilidad. De entre los inconvenientes cabe citar,

-  El tiempo necesario para su aplicación, dada su laboriosidad, se han comenzado a desarrollar múltiples alternativas a los protocolos existentes con el objetivo de acortar el tiempo de aplicación. Éste es considerando como uno de los principales inconvenientes. Las principales alternativas de aceleración de dichos SES se basan en la utilización de ultrasonidos, microondas, procesos en continuo o mediante columnas.
-  El limitado número de metales que se evalúan simultáneamente. Serían necesarios SES alternativos que pudieran ser aplicables a un mayor número de elementos, así como otros procesos más específicos para ciertos elementos, como por ejemplo As o Se.
-  La influencia de parámetros como la duración del experimento o la relación entre la materia sólida y el volumen de extractante. Al utilizar un agente extractante en exceso, cuanto mayor sea la duración del experimento, mayor capacidad de extracción tendrá al permanecer la solución en contacto durante un periodo más prolongado. Por otra parte, un excesivo contenido de sólido, provoca una disminución de la capacidad extractante del disolvente.
-  La escasa selectividad asociada a las reacciones de los reactivos extractantes,²¹⁸ por lo que se requiere mayor selectividad e independencia con respecto a las condiciones experimentales. Derivado de ella, es necesario considerar la readsorción de los elementos liberados y su posterior redistribución en las fracciones remanentes.
-  Las bajas concentraciones de los metales a determinar en las diferentes fracciones, fundamentalmente, las fracciones más disponibles como consecuencia de la necesidad de utilizar extractantes blandos. Sin embargo, la nueva instrumentación desarrollada en los últimos años ha reducido este inconveniente.
-  La reducida aplicabilidad inicial de dichos SES, otro inconveniente en parte solventado, dada la actual tendencia a extender su aplicación a una serie de matrices mucho más amplia. Esto incluye una variabilidad mayor en referencia a la naturaleza, procedencia y constitución de las muestras propiamente dichas, lo que puede generar nuevos procedimientos que a su vez

deberían validarse. Dicha ampliación, permite considerar limitaciones adicionales de los SES en función de la matriz estudiada y su heterogeneidad.

-  La modificación de las fracciones lábiles a lo largo del SES, lo que implica la consideración de los procesos de obtención de las muestras y tratamiento de éstas, ya que incluso los materiales tóxicos, pueden padecer cambios a causa de las manipulaciones durante los procesos de tratamiento.
-  La difícil comparabilidad de los resultados obtenidos como consecuencia de la falta de uniformidad de los SES utilizados. Esto condujo a un proceso de armonización generando un SES consensuado que ha permitido desarrollar materiales de referencia certificados (CRMs) para validar la aplicación de este proceso por distintos laboratorios

1.6.2.4. HARMONIZACIÓN DE LOS PROCESOS DE EXTRACCIÓN SECUENCIAL

La gran variedad existente tanto de SES como de extracciones simples, impedía la comparación de los patrones de fraccionación y resultados obtenidos a escala internacional, generando problemas en la interpretación de los mismos. Es necesario recordar, que los resultados son altamente dependientes y por tanto comparables, si se utilizan procedimientos de extracción secuencial operacionalmente definidos utilizando las mismas condiciones experimentales. De este inconveniente surge la necesidad de llevar a cabo una armonización y posterior validación,^{76,219-222} tanto de las extracciones simples como de los SES. No solo de las etapas de extracción, sino también de los procedimientos de toma y preparación de muestra, así como de la metodología analítica aplicada. El objetivo fue generar un procedimiento consensuado que permitiese la comparación de los resultados y su correcta interpretación, lo que llevó al desarrollo del BCR-SES.²²³⁻²²⁶

Esta armonización se llevó a cabo por parte del BCR, ahora SM&T, basándose en ensayos interlaboratorio, los cuales permitieron la detección de errores sistemáticos al emplear diferentes métodos de tratamiento de muestra o metodología analítica para la determinación de los analitos. No obstante, tras varios ensayos, se refinó el SES diseñado originariamente,²²⁷ considerando parámetros fisicoquímicos influyentes como el tipo y la velocidad de agitación, el tipo del recipiente en el que se produce la extracción, el tipo y velocidad de centrifugación, la temperatura de extracción, la necesidad de las etapas de filtración, el ajuste del pH del agente extractante de la fracción reducible, el trabajo bajo atmósfera inerte o la forma de adicionar el extractante de la fracción oxidable. Con posterioridad

se han evaluado otros efectos como el secado de la muestra^{228,229} o la pérdida de muestra entre etapas.²³⁰

Dicha serie de ensayos concluyó con el desarrollo, modificación y validación de un nuevo SES de tres etapas, el SM&T-SES.²³¹ Las condiciones de extracción del SM&T-SES se presentan detalladamente junto a las del BCR SES, en el apartado 2.7.1 del capítulo dedicado al procedimiento experimental. Los ensayos anteriormente citados, por otra parte, también aportaron la certificación del contenido de distintos CRMs representativos de diferentes matrices de origen geológico aplicando dicho SES. De entre los CRMs, cabe destacar dos sedimentos de lago, los CRM 601 y 701 con valores certificados y el suelo abonado con fangos de depuradora, el CRM 483, el cual presenta solo resultados indicativos.²³² No obstante, la aplicación tanto del BCR-SES como del SM&T-SES, debería limitarse a sedimentos o suelos de composición semejante a la del material de referencia. Contrariamente, la reproducibilidad y repetibilidad del SES queda supeditada a la matriz y su falta de homogeneidad, siempre y cuando, se mantenga la metodología experimental.

1.6.2.5. ESQUEMAS DE EXTRACCIÓN SECUENCIAL ALTERNATIVOS

La dificultad de establecer estos procedimientos de extracción como métodos rutinarios de análisis, se centra en uno de sus principales inconvenientes, la extremadamente larga duración de dichos procedimientos que oscila entre las 51 horas de los SES del BCR y SM&T hasta las 18 horas del SES de Tessier. En este sentido, se han derivado diferentes alternativas basadas en modificaciones físicas de la metodología de extracción, utilizando la energía de microondas, la energía de ultrasonidos u otros procedimientos, como las extracciones monoetapa o el empleo de columnas ejecutando la extracción en continuo. De ellos, a continuación se detallan las principales aplicaciones.

1.6.2.5.1. SES ACELERADOS POR ULTRASONIDOS

Se trata de una de las alternativas más eficaces y con un mayor grado de comparabilidad con respecto al proceso convencional de extracción por agitación. El principal beneficio de esta metodología se basa en el efecto cavitacional creado por las ondas ultrasónicas, el cual rompe y reduce el tamaño de las partículas de las muestras, aumentando y renovando de forma constante la superficie sobre la que se efectúa la extracción.²³³ Esta metodología ha sido utilizada sobre diferentes matrices de carácter geológico como sedimentos,^{234,235} incluyendo CRMs como el CRM 601,²³⁴⁻²³⁶ fangos de estaciones depuradoras,²³⁷⁻²³⁹ suelos abonados con fangos de estaciones depuradoras,^{237,239} así como muestras de compostaje.²³⁶

Existen dos variantes diferenciadas dependiendo de la forma en que se suministran las ondas ultrasónicas. Por una parte, se emplean los baños de ultrasonidos, los cuales permiten efectuar varias extracciones simultáneas, a diferencia de las extracciones utilizando una sonda, aunque el número de extracciones dependerá de las dimensiones del baño, el número de transductores, etc. En el caso de las sondas, las ondas ultrasónicas se suministran de forma más focalizada y más eficiente, mejorando la eficiencia de las extracciones, reduciendo el tiempo de tratamiento de la muestra, a costa de un aumento de la temperatura de la extracción que puede derivar en una degradación de la muestra o cambios en la fraccionación de esta.

En cualquier caso, la metodología experimental requiere la optimización de parámetros tales como la potencia y el tiempo de sonicado o la determinación de las zonas de máxima sonicación, éste último únicamente al utilizar un baño de ultrasonidos.

Ambas alternativas han sido aplicadas sobre los dos SES comúnmente más empleados, llegando a reducir hasta un 96 y 99 % en los SES de Tessier y BCR respectivamente, el tiempo total de tratamiento de las muestras. De las variantes de ambos SES utilizando la metodología de ultrasonidos, la del BCR presenta un mayor grado de comparabilidad con respecto al proceso convencional, mientras que el SES de Tessier, solo resulta comparable para las fracciones más movilizables, es decir la fracción intercambiable y la asociada a carbonatos.²⁴⁰ No obstante, dichas alternativas padecen de las mismas carencias o inconvenientes que los SES tradicionales, como la selectividad de los reactivos o una aplicabilidad limitada a matrices semejantes a las empleadas en los procedimientos de validación y armonización.²³⁴

1.6.2.5.2. SES ACELERADOS POR MICROONDAS

De forma análoga al objetivo buscado por la alternativa de los ultrasonidos, la utilización de microondas busca una reducción del tiempo global del tratamiento de las muestras. Se trata de una alternativa aplicada con anterioridad a la ultrasónica, siendo inicialmente desarrollada sobre el SES de Tessier empleando materiales de referencia, como los sedimentos NBS SRM 1645,²⁴¹ SRM 141 y 143,²⁴² sedimentos de laguna,¹⁵⁹ sedimentos de estuario¹⁶⁴ o fangos de estaciones depuradoras.²⁴³ Tras la creciente aceptación del BCR-SES, dadas las necesidades de armonización, este SES acelerado también ha sido modificado mediante el uso de microondas con la intención de reducir el tiempo de tratamiento de las muestras siendo fundamentalmente aplicado sobre fangos de estaciones

depuradoras.²⁰¹ El tiempo necesario para completar la extracción acelerada por microondas de los SES del BCR y Tessier, al igual que en la extracción por ultrasonidos, llega a reducirse en un 96 y 99%, respectivamente.

Los parámetros que con frecuencia deben optimizarse en esta metodología son la potencia y el tiempo de extracción, dependiendo del tipo de horno microondas que se utiliza. En el caso de los hornos microondas analíticos, parámetros adicionales tales como la temperatura, la presión o la agitación magnética a la cual se lleva a cabo la extracción, pueden ser controlados. No obstante, la eficiencia de las extracciones y el grado de comparabilidad tras su aplicación sobre diferentes matrices geológicas utilizando los dos SES más empleados, Tessier y BCR, es inferior a la obtenida mediante la aplicación de ondas ultrasónicas. Frecuentemente, las condiciones experimentales óptimas para cada elemento son distintas, por lo que son necesarias soluciones de compromiso.²⁴¹

Hasta el momento, desde el punto de vista analítico, la extracción secuencial mediante microondas proporciona resultados menos satisfactorios, es decir menos exactos, que la extracción acelerada por ultrasonidos. Este inconveniente viene derivado del calentamiento de las muestras al incrementar el tiempo y la energía aplicada. Adicionalmente y en el caso más frecuente de ausencia de agitación, hay que considerar que tras el primer minuto de extracción el material se deposita, reduciéndose el contacto continuo con el extractante. Estos hechos, por una parte implican que la fraccionación obtenida no sea comparable a la convencional, mientras que por otra, reducen la aplicabilidad de esta variante acelerada de los SES.²³⁵

1.6.2.5.3. OTRAS ALTERNATIVAS PARA ACELERAR LOS SES

Dentro de estos procesos alternativos hay que destacar la simplificación de los SES derivada de lo que se conoce como procesos monoetapa. En ellos, los reactivos extractantes aplicados en los SES se emplean individualmente y de forma simultánea sobre alícuotas de la misma muestra original. Con ello, la laboriosidad global del proceso se reduce a una única etapa, reduciendo el tiempo necesario para el tratamiento global de la muestra y el error acumulativo tras tratar de forma sucesiva con diferentes extractantes una misma alícuota de muestra. No sólo existe esta reducción temporal, sino que también las condiciones operacionales de extracción no se varían. De este modo, una de las etapas cruciales como es la conservación de la muestra entre las etapas del SES, se ve limitada a únicamente la primera etapa. Adicionalmente, no existen pérdidas de muestra asociadas a los lavados de los residuos de la extracción entre las etapas del SES, de forma que no todo el trabajo se pierde cuando algo

incorrecto sucede. Sin embargo, hay que considerar que hay un aumento del consumo de muestra, así como una mayor importancia derivada de los errores asociados a la heterogeneidad de las muestras. El contenido de las fracciones se obtendrá a partir de la sustracción correspondiente de las cantidades liberadas en etapas previas. En general, la comparabilidad entre las extracciones monoetapa y los SES se encuentra limitada a las fracciones más disponibles.²⁴⁴ Esta variante originariamente aplicada sobre el SES de Tessier,²⁴⁵ también se ha considerado sobre el BCR-SES, incluso la eficiencia de ambos SES utilizando la misma alternativa aceleradora ha sido comparada,²⁴⁶ reflejando una comparabilidad superior del BCR-SES acelerado con respecto al SES convencional que en el caso del SES de Tessier. En el caso del BCR-SES, puede reducirse hasta un 66% el tiempo total de procesado de las muestras.

Otra variante aplicada inicialmente sobre un material de referencia, el SRM 2710, emplea dos tipos de SES, una modificación del BCR-SES y otro desarrollado para la extracción de actínidos. Dicha alternativa se basa en la extracción en continuo,^{247,248} utilizando cámaras de extracción y filtración en línea, permitiendo la detección on y off-line. De este modo, se reduce el riesgo de contaminación y la introducción de errores al reducirse la manipulación de la muestra, incluso pueden eliminarse los lavados. Adicionalmente, se reduce el tiempo de extracción, dado que no se establecen equilibrios, completando el SES en menos de 5 horas, favoreciendo el seguimiento de la cinética de la extracción. No obstante, la novedad que representa limita su aceptación hasta que no se establezcan estudios acerca de la repetitibilidad, reproducibilidad y comparabilidad de dicha alternativa con respecto al procedimiento convencional aplicado sobre diferentes matrices. Otra alternativa acelerada de los SES, de limitada aplicación dada su reciente comunicación, se basa en el uso de columnas semejantes a las empleadas en cromatografía, en las que el extractante fluye a contracorriente.²⁴⁹

Por otra parte, una de las más eficientes y prometedoras alternativas aceleradoras de los SES puede basarse en la combinación de los procesos monoetapa y la aplicación de la energía de ultrasonidos o microondas, teniendo en cuenta las limitaciones intrínsecas de ambas alternativas. En este sentido, son varias las publicaciones existentes que muestran resultados prometedores.^{250,251}

En resumen, son necesarias aplicaciones adicionales para comprobar la robustez de dichas metodologías con el fin de superar uno de los inconvenientes de los SES, siendo necesarios estudios adicionales acerca de fenómenos existentes en los SES convencionales tales como la readsorción y redistribución de los elementos liberados por medio de dichos SES acelerados.

1.7. TOMA DE MUESTRAS

En este apartado se indican algunos elementos básicos de esta etapa, dada su importancia en cualquier proceso analítico, como lo es el que estudiamos en esta memoria. Considerando el conjunto de errores que pueden llevarse a cabo durante las diferentes etapas del procedimiento analítico, a excepción de los asociados a la toma y tratamiento de muestra, el resto (análisis instrumental y tratamiento de datos), se ha reducido en gran medida.²⁵² Es más, con frecuencia, los errores asociados a la etapa de muestreo son subestimados a pesar de la importancia que presentan, dado que la totalidad del procedimiento analítico depende de esta etapa inicial. Como etapa previa de cualquier proceso de medida química, la toma de muestra busca reducir la masa total del material objeto de análisis a una porción representativa del material original, de forma que los resultados analíticos, puedan ser relacionados con el material original.

La necesidad de dicha representatividad hace que el plan de muestreo deba diseñarse según la muestra y el problema analítico específico. El grado de representatividad de la muestra puede verse limitado por razones de coste o conveniencia, aunque también depende de aspectos como la heterogeneidad del lugar de la toma de muestra, el número y tamaño de las porciones tomadas, el desconocimiento de la estructura de la población estudiada o el conocimiento y control de factores potencialmente distorsionantes en el momento de la toma de muestra. Estos aspectos influyentes pueden reducirse en gran medida siguiendo un plan de muestreo cuyo diseño se fundamenta en la respuesta a las preguntas propuestas en la Tabla 1.20.

Como tal, el plan de muestreo busca tomar, preservar, transportar y preparar las porciones que se han de separar de la población en forma de muestras. No obstante, el plan de muestreo ha de buscar un equilibrio entre el número y tamaño de las muestras a tomar así como el coste y esfuerzo que ello implica.

Dentro de los aspectos influyentes en la planificación del muestreo pueden diferenciarse la obtención de una determinada exactitud, la obtención de información relacionada con controles de calidad o la obtención de información para la toma de decisiones. Éste último aspecto, dependerá a su vez del número de muestras tomadas que proporcionen el nivel de información requerido para asegurar la toma de decisiones.

Tabla 1.20. Preguntas relevantes para diseñar un plan de muestreo.²⁵³**EJEMPLOS DE PREGUNTAS**

- ¿Cuáles son los objetivos de la toma de muestra: buscar información preliminar, seguimiento, ambos u otros casos?
- ¿Qué tipo de estrategia de toma de muestra se llevará a cabo: aleatorio, sistemático, por juicio previo, combinaciones?
- ¿Es importante considerar el momento de la toma de muestra?
- ¿Qué tipos de muestras son necesarios?
 -  ¿Cuántas zonas de toma de muestra se han considerado?
 -  ¿Cuántos métodos de toma de muestra se han previsto? ¿Dependen de las zonas?
 -  ¿Qué número de porciones se ha considerado? ¿Qué número de muestras de control se ha decidido?
 -  ¿Se necesitan instrucciones para la preparación de muestras compuestas?
- ¿Se han hecho planes alternativos de toma de muestra si no puede muestrearse las zonas deseadas?
- ¿Se necesita un equipo de toma de muestra específico?
 -  ¿Se dispone de todo el equipo de toma de muestra?
 -  ¿Se dispone de los contenedores necesarios?
- ¿El material y tamaño de los contenedores es el correcto y se adapta a las muestras y analitos de interés?
 -  ¿Se ha considerado el uso de materiales o agentes para preservar la muestra?
 -  ¿Se ha considerado cómo limpiar el equipo, antes y después de la toma de muestra?
- ¿Tiene experiencia previa en toma de muestra el personal que la llevará a cabo?
 -  ¿Existen instrucciones en caso de tener que modificar los protocolos de toma de muestra?
 -  ¿Qué tipo de observaciones tienen que registrarse durante la toma de muestra?
- ¿Se han dado instrucciones para preservar y transportar las muestras antes de llegar al laboratorio?
 -  ¿Existe un tiempo máximo para guardar las muestras antes de su llegada al laboratorio?
- ¿Se ha hecho un listado de todos los analitos de interés?
 -  ¿Se conocen los límites de detección para las técnicas instrumentales elegidas?
 -  ¿Se conocen los métodos específicos de análisis para todos los analitos?
- ¿Se han incluido instrucciones de la cadena de custodia de las muestras?
 -  ¿Se han dado instrucciones para el etiquetado de las muestras?
 -  ¿Se dispone de todo el material necesario para el etiquetado?
- ¿Se han considerado planes de seguridad?
 -  ¿Es importante considerar ropa de protección especial para la toma de muestra?

1.7.1. FUENTES DE ERROR EN LA TOMA DE MUESTRA

Sin embargo, la información proporcionada por el muestreo diseñado puede ser errónea, dependiendo del mínimo número de porciones de muestra estimadas como necesarias para que el nivel de error sea tolerable.²⁵⁴ En el caso de muestras sólidas, el grado de heterogeneidad es determinante del error de la toma de muestra (en la extrapolación de las propiedades de la porción analizada con respecto a la población), el cual, como en cualquier etapa del proceso analítico, puede ser aleatorio o sistemático. La importancia relativa de los diferentes errores y los riesgos asociados que afectan a los resultados finales, se presentan en la Tabla 1.21. Estos errores asociados a la toma de muestra se encuentran desglosados con respecto a la planificación del muestreo y la propia toma de muestra.

Los errores aleatorios, son inherentes a la heterogeneidad de las muestras y son indicativos de la representatividad de éstas. Su minimización depende de una correcta selección del tamaño y número de muestras recogidas. Mientras, en el caso de los errores sistemáticos, la mayor parte puede reducirse siguiendo un correcto plan de muestreo, el cual evite cambios en las muestras, su contaminación o pérdida de analitos por manipulación incorrecta.

Tabla 1.21. Posibles fuentes de error en la planificación y realización de la toma de muestra.²⁵³

FASE DE LA TOMA DE MUESTRA	POSIBLES FUENTES DE ERROR	TIPO DE ERROR	
PLANIFICACIÓN	Definición y subdivisión del área	Heterogeneidad de la muestra. Variabilidad espacial de los analitos: puntos calientes	Sistemático y aleatorio
	Método de toma de muestra	Falta de representatividad estadística. Distribución sesgada. Contaminación o pérdida de analitos	Aleatorio y/o sistemático
	Número de muestras	Pocos replicados. Falta de representatividad	Aleatorio
	Masa de muestra	Falta de representatividad	Aleatorio
	Momento de la toma de muestra	Variación estacional. Condiciones climáticas	Aleatorio o sistemático
TOMA DE MUESTRA	Condiciones experimentales	Efectos de matriz, lixiviación o deposición irreproducibles	Sistemático
	Envasado	Contaminación o extracción por el equipo y el material contenedor. Volatilización	Sistemático
	Conservación de la muestra durante la toma de muestra	Contaminación o pérdidas por volatilización. Reacciones químicas (cambio de especies)	Sistemático

De este modo, con el fin de reducir en la medida de lo posible el error introducido en la etapa de toma de muestra, se deberá seleccionar una estrategia adecuada de muestreo. No obstante, en el caso de muestras heterogéneas y en caso de determinar múltiples parámetros, como es el caso de los estudios medioambientales, la proporción necesaria de muestras para reducir lo suficiente el error aleatorio resulta desproporcionada, por lo que la decisión final sobre el número de muestras, vendrá determinada por el criterio del analista.

1.7.2. ESTRATEGIAS GENERALES PARA LA TOMA DE MUESTRA

Dependiendo del criterio del analista, la información previa disponible del área a estudiar o en función de criterios estadísticos, la estrategia que se empleará en el muestreo será una u otra. Fundamentalmente se distinguen dos aproximaciones, la no probabilística, basada en el juicio del analista y la probabilística.²⁵⁵ No obstante, dichas estrategias deben adaptarse al tamaño y número de muestras.

Dentro de las estrategias no probabilísticas, también conocidas selectivas o dirigidas, se engloban las estrategias de conveniencia, las cuales se seleccionan en función de parámetros como la accesibilidad, coste, eficiencia, etc, en busca de minimizar el efecto de factores secundarios al disponer de información histórica del lugar a muestrear. No obstante, no se puede estimar la magnitud de los

errores cometidos. Este tipo de estrategia se aplica fundamentalmente en estudios medioambientales, como es el caso de la predicción del comportamiento de contaminantes, normalmente estudiando focos de contaminación elevada, de forma que en función de los resultados obtenidos, se decide si se descartar o no realizar estudios adicionales pormenorizados empleando criterios estadísticos.²⁵⁶

En el caso de las estrategias basadas en criterios probabilísticos, es posible diferenciar la toma de muestra aleatoria, y la toma de muestra sistemática o una combinación de ambas. La primera estrategia se selecciona cuando se dispone de poca información del material a estudiar y cualquier porción de la población de la muestra tiene la misma probabilidad de ser seleccionada. El inconveniente de esta estrategia se asocia al elevado número de porciones de muestra que se generan. En la segunda estrategia, las porciones se toman a intervalos (temporales o espaciales), predeterminados y definidos en el plan de toma de muestra. Se encuentra limitada por la existencia de tendencias periódicas de variación temporal o espacial existentes en la población de muestras lo que conduce a un sesgo superior al que se obtendría con un muestreo aleatorio.

La toma de muestra sistemática también suele emplearse en estudios medioambientales. Si el objetivo es establecer los valores determinados de unas determinadas propiedades en una zona o llevar a cabo prospecciones en zonas contaminadas, se suele seguir patrones irregulares en forma de W o X, como los mostrados en la Figura 1.9. Las muestras tomadas, son posteriormente mezcladas para formar muestras compuestas.



Figura 1.9. Patrones espaciales en W y X para la toma de muestra sistemática.

No obstante, existen otras aproximaciones que incluyen el uso de plantillas regulares, ya sean simples (A), alternadas (B), circulares (C) o agrupadas (D), ver Figura 1.10.

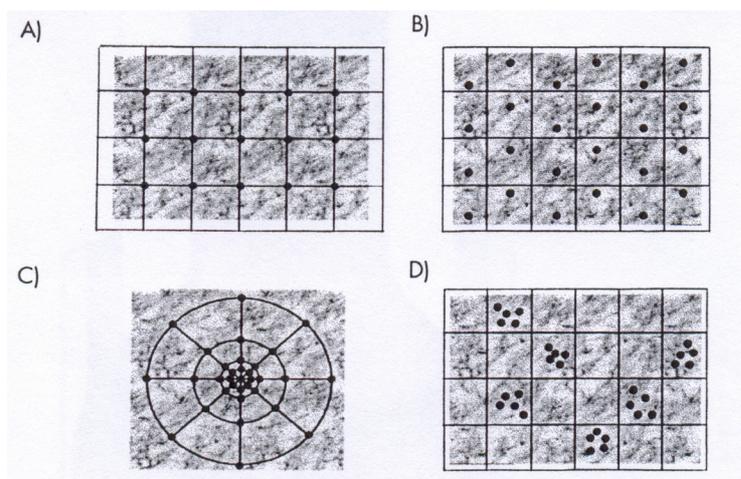


Figura 1.10. Plantillas especiales para la toma de muestra sistemática.

Estas plantillas, buscan estimar el impacto de una fuente de contaminación en una zona de estudio, o bien los niveles de concentración o emisión emitidos por la fuente contaminante. El tamaño de la plantilla y la distancia entre puntos de toma de muestra depende de la extensión de la zona en estudio, pudiendo variar desde metros cuadrados hasta hectáreas. Estas plantillas pueden emplearse también con un componente aleatorio adicional, al poderse colocar de forma aleatoria sobre la zona a muestrear, repitiéndose los bloques restantes a partir de la posición inicial.

1.8. CARACTERIZACIÓN DE SUELOS Y SEDIMENTOS

Tras efectuar el muestreo siguiendo una planificación concreta, es necesario considerar la caracterización de los suelos y sedimentos contaminados, conjuntamente con la aplicación de los SES.^{56,257-258} En una primera etapa, deben definirse las correspondientes pautas analíticas para determinar los niveles de ciertos contaminantes presentes en los suelos. Dentro de las pautas de análisis se incluyen los parámetros edafológicos que caracterizan el suelo, proporcionando información sobre la composición del suelo que determina sus propiedades físico-químicas. En la evaluación final de la contaminación, del mismo modo que en los análisis de riesgo de contaminación, se deben considerar las concentraciones de contaminantes detectadas, y las variables fisicoquímicas y toxicológicas de los compuestos más problemáticos, así como los parámetros complementarios, los cuales, nos permiten tener una idea del tipo de suelo y de la naturaleza del medio. Estos parámetros fisicoquímicos, también conocidos como parámetros edafológicos, se encuentran relacionados con el comportamiento de los contaminantes dado que pueden influenciarles tal y como se recoge en la Tabla 1.22.

Tabla 1.22. Parámetros edafológicos determinantes de la capacidad del suelo para acumular metales pesados y compuestos orgánicos tóxicos.²⁵⁹

Parámetro edafológico	EFECTO MEDIOAMBIENTAL
CIC	La CIC depende del contenido inorgánico, de los materiales arcillosos y de su tipo, del contenido de materia orgánica y del pH del suelo. Suelos con baja CIC tienen poca capacidad para retener cationes o aniones por absorción
pH	Disminuyendo el pH se aumenta la solubilidad de los metales pesados, disminuyendo la CIC y alterando la población microbiana del suelo
Potencial redox (Eh)	La disminución del potencial redox a condiciones más reductoras implica la disolución de los óxidos de Fe y Mn, lo cual moviliza las sustancias adsorbidas sobre los óxidos. El aumento del potencial redox a condiciones más oxidantes moviliza los metales pesados disolviendo los sulfuros metálicos y materia orgánica.
Materia orgánica (%M.O.)	La disminución del contenido de MO reduce la CIC, la capacidad tamponante del suelo, la capacidad de adsorción para especies químicas, la capacidad de retener agua, la alteración de la estructura física y la disminución de la actividad microbiana.
Salinidad	El aumento de la salinidad solubiliza los metales tóxicos, alterando el equilibrio de intercambio iónico, aumentando la complejación soluble. También puede reducirse la actividad microbiana.

La caracterización de las muestras reales nos permitirá obtener datos fisicoquímicos como el pH del suelo, la capacidad de intercambio cationico, la conductividad, el contenido en materia orgánica, el contenido de carbonatos del suelo o el porcentaje de saturación de bases, los cuales pueden contribuir a corroborar y explicar los resultados experimentales obtenidos al efectuar los correspondientes SES. Por otra parte, en la Tabla 1.23, se muestran los valores normales y tabulados establecidos por la Junta de Residuos de la Generalitat de Catalunya para algunos de los parámetros mencionados. A continuación se describe cada uno de ellos, su influencia en el comportamiento de los suelos y sus variaciones en función de la contaminación presente.

Tabla 1.23. Parámetros complementarios de la caracterización del suelo.²⁵⁷

PROPIEDAD	VALOR MEDIO	INTERVALO
pH	7.6	4.5-9
Carbonatos(%)	20.2	0.5-76.4
Materia orgánica (%)	1.5	-
Conductividad(dS · m ⁻¹)*	4	4-16
CIC (cmol ⁺ · kg ⁻¹)	22.9	3.9-101.1

* Valores en revisión

1.8.1. pH

El pH del suelo controla la disponibilidad de los nutrientes en el suelo, su capacidad tamponante y las reacciones microbianas, por tanto, el destino de muchos contaminantes, afectando a su liberación y

posible movilización hacia aguas subterráneas. El clima y la vegetación afectan al pH del suelo, de forma que comúnmente, las zonas húmedas se caracterizan por ser ácidas, mientras que zonas secas se caracterizan por ser básicas. En climas húmedos predominan las arcillas de baja actividad, lo que hace que las bases se retengan poco y su lavado sea más fácil. En los medios más secos predominan las arcillas de elevada actividad lo que facilita la retención de las bases y su pérdida es menor.

Por otra parte, las actividades humanas han inducido toda una serie de cambios en la acidez de los suelos, por medio de la utilización de fertilizantes químicos, la deposición atmosférica, residuos orgánicos que forman ácidos y la lluvia ácida. Relacionando este concepto con la contaminación de los suelos, los contaminantes añadidos por la actividad humana pueden acidificar el suelo, bien sea por vertidos o por oxidación de sulfuros y óxidos nitrosos, lo que aumenta la vulnerabilidad del suelo. La mayoría de los metales tienden a estar más disponibles a pH ácidos,²⁶⁰ a excepción de As, Mo, Se y Cr, que lo están a pH alcalinos.

1.8.2. CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO

La capacidad de intercambio cationico es utilizada para evaluar la cantidad de acidez almacenada en el suelo, la cantidad de cal necesaria para modificar el pH del suelo, el posible destino de fertilizantes aplicados, así como el conocimiento de la composición de los minerales arcillosos.

Se define como la capacidad del suelo para retener iones en una forma disponible para el uso de las plantas. Es un proceso asociado a los coloides orgánicos del suelo y a los materiales minerales, de forma que suelos con contenidos de partículas arcillosas bajos, implican CIC bajas. Normalmente no es una cantidad fija sino que depende de la acidez de la solución extractante utilizada. Relacionando este concepto con la presencia de metales contaminantes, la CIC aumenta la capacidad de autodepuración de los suelos al fijar los contaminantes sobre la superficie de las partículas. Dicha retención vendrá dada en función de características propias de cada metal, como el radio iónico y la valencia, aumentando la retención al reducirse el radio y aumentar la valencia.²⁶¹ Por ello, se ve favorecida la retención en mayor grado para Ni>Cu>Cr>Zn>Cd>Pb. Hay que tener en cuenta que una disminución del tamaño de partícula, implica un aumento de la superficie reactiva, aumentando la capacidad de intercambio cationico, al incrementarse la carga de la superficie. Por otra parte, la disminución del tamaño de partícula contribuye a aumentar la fertilidad del suelo y de sus características de drenaje.⁵⁶

1.8.3. PORCENTAJE DE SATURACIÓN DE BASES

Se trata de un parámetro utilizado conjuntamente con el parámetro de la capacidad de intercambio iónico para conocer la fertilidad de un suelo. Representa el porcentaje de la C.I.C cubierta por cationes tales como el calcio (Ca), el magnesio (Mg), el potasio (K) y el sodio (Na). Es importante destacar que el Ca ocupa la mayor parte de las posiciones de cambio de las arcillas y de los coloides húmicos. Este parámetro es necesario conocerlo en el caso de suelos contaminados, antes, posteriormente a la contaminación, así como tras la remediación efectuada para conocer hasta que punto se ha conseguido recuperar la fertilidad del suelo. Depende del pH del suelo, la cantidad de materia orgánica y del tipo de arcilla que constituye el mismo. Es un indicador de la facilidad con la que los cationes adsorbidos son liberados para que puedan ser adquiridos por las plantas. Así, en el caso de cationes metálicos, proporciona una estimación de la propagación del proceso de contaminación a la cadena trófica correspondiente

1.8.4. MATERIA ORGÁNICA

La materia orgánica conjuntamente con la arcilla del suelo y mediante una serie de reacciones fisicoquímicas, adsorben los contaminantes y permiten su inmovilización o liberación. No obstante, la formación de complejos y quelatos con los metales puede facilitar una mayor migración de éstos a través de los horizontes del suelo. De esta forma, la complejación por parte de la materia orgánica del suelo es uno de los procesos que gobiernan la solubilidad y bioasimilación de los metales pesados. Así, la toxicidad de los metales pesados se ve potenciada por la tendencia hacia la formación de compuestos organometálicos, los cuales son más solubles, disponibles y dispersables, además de aumentar la persistencia de estos contaminantes en el suelo debido a la dificultad de degradación de los complejos formados.

1.8.5. PORCENTAJE DE CARBONATOS

El conocimiento del nivel de carbonatos en el suelo nos puede proporcionar también una idea de la inmovilización de los contaminantes. Los suelos formados a partir de substratos de naturaleza caliza, se caracterizan por presentar elevados niveles de cal activa los cuales influyen en la floculación de las arcillas, la estabilización de los ácidos húmicos y la estabilización de la estructura del suelo. Por otra parte, la presencia de un contenido moderado de CaCO_3 en los suelos (5-20%) implica un $\text{pH} > 6,5$, lo que conduce a reducir de forma considerable la disponibilidad de los metales pesados, ya que en medios neutros o básicos existe una tendencia a formar precipitados en forma de óxidos o hidróxidos.

No obstante, al bloquearse los centros activos de la superficie del suelo debido a la presencia de iones Ca, se minimiza la CIC del suelo.

1.8.6. CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA

Las medidas de conductividad permiten conocer de manera orientativa el contenido de sales disueltas presentes en la solución del suelo. Valores de conductividad elevados pueden favorecer la complejación de los metales, dado el elevado contenido salino y por tanto de aniones complejantes como por ejemplo Cl⁻, beneficiando de esta forma la movilización de los metales al solubilizarse. Por otra parte, los datos de conductividad pueden correlacionarse con la salinidad del suelo y de esta forma conocer sus efectos sobre el crecimiento de los organismos en el suelo.

1.9. OBJETIVOS

Desde el punto de vista de los estudios forenses medioambientales, los suelos y sedimentos son considerados como matrices de elevado interés, dada la elevada información que pueden suministrar en relación a eventos contaminantes. En este contexto y considerando los precedentes anteriormente expuestos, en particular la demostrada relación entre la distribución de los contaminantes en las distintas fases de la matriz (especiación operacionalmente definida) y la disponibilidad de éstos, es necesario evaluar dicha disponibilidad, movilidad o persistencia de los contaminantes y para ello, los SES se muestran como una herramienta propicia.

Teniendo en cuenta la disparidad de SES existentes, se han seleccionado los SES del BCR y el SM&T por sus características de armonización y estandarización, considerando las limitaciones propias de los SES, evaluando ciertos inconvenientes como la laboriosidad o el problema de la readsorción, estimando hasta que punto pueden resultar limitantes, empleando para ello materiales de referencia certificados, CRMs. Con esta motivación se detallan a continuación los objetivos de la presente tesis doctoral.

1. Desarrollo y validación de la metodología experimental relacionada con las extracciones simples o los SES, estos últimos tanto de forma convencional como acelerada. (empleo de ultrasonidos, microondas o procesos monoetapa).
2. Optimización de la determinación analítica empleando las técnicas elementales ICP-MS e ICP-OES, incluyendo la evaluación de interferencias y los efectos de matriz.

3. Aplicación de la metodología optimizada a la caracterización de un sistema altamente contaminado (mina abandonada), incluyendo el análisis estadístico multivariable y herramientas geoestadísticas.
4. Estudio integral del aporte antropogénico a un sistema de contaminación moderada mediante la aplicación del proceso analítico total para la caracterización del posible impacto ambiental.
5. Estudio de fenómenos limitantes de la aplicación de los SES, en particular los procesos de readsorción y redistribución de los metales liberados al aplicar dichos SES, considerando tanto los métodos convencionales del BCR y SM&T, así como diferentes alternativas de aceleración de dichos SES.

BIBLIOGRAFÍA

- 1 Salomons, W., Förstner, U., 1995. Heavy Metals: Problems and Solutions. Springer Verlag, Heildeberg, Berlin, Alemania.
- 2 Boutron, D. F., Hong, S., Candelone, J.P., 1995. Heavy Metals in the Environment. Wilken, R.D., Föstner, U, Knöchel, A. (Ed). CEP Consultants Ltd, Edinburgh, UK.
- 3 Vidal, M., López-Sanchez, J.F., Sastre, J., Jiménez, G., Dagnac, T., Rubio, R., Rauret, G., 1999. Sci. Total Environ. 242, 131.
- 4 Consejo Superior de Investigaciones Científicas, [en línea] <http://www.csic.es/prensa/Dossier%20FLIX/dossierFLIX.html>, [1 octubre 2004].
- 5 Harrison, R. M. 1999. Pollution, Causes, Effects and Control. Royal Society of Chemistry. UK.
- 6 Cresser, M; Killham, K, Edwards, T. 1993. Soil Chemistry and its Applications. Cambridge University Press. UK.
- 7 Strub, C.P., 1989. Practical Handbook of Environmental Control. CRC press, Florida. USA.
- 8 Bond, R, G; Strub, C, P. 1974. Handbook of Environmental Control. Volume IV Wastewater: Treatment and Disposal. CRC press, Cleveland. USA.
- 9 Knox, A.S., Gamedinger, A.P., Adriano, A.P., Kolka, D.C., Kaplan, D.I., 1999. Am. Soc. Agron. 53, 185.
- 10 Fergusson, J. E. 1990. The Heavy Elements. Chemistry, Environmental Impact and Health Effects. Pergamon Press plc. UK.
- 11 Adriano, D.C., Dudka, S., 1990. J. Environ. Qual. 26, 590.
- 12 Boyer, H.E.; Gall, T.L. 1992. Metals Handbook. Desk Edition. American Society for Metals, Ohio, USA.
- 13 Patterson, W.J. Passino, R., 1987. Metals Speciation, Separation and Recovery. Lewis Publishers, INC, Chelsea. UK.
- 14 Cannon, H.L., 1978. Geochem. Environ. 3, 17.
- 15 Polemio, M., Bufo, S.A., Senesi, N., 1982. Plant Soil, 69, 57.
- 16 Föstner, U. 1998. Integrated Pollution Control. Ed. Weissbach, A, Boeddicker, H. Springer-Verlag, Berlin, Germany.
- 17 Hargitai, L., 1995. Intern. J. Environ. Anal. Chem. 59, 317.
- 18 Föstner, U. 1984. Changing Metal Cycles and Human Health. Springer Verlag. Berlin. Germany.

-
- 19 Valiente, M., Torrado, A., Pérez, G., 2003. Development of Improved Detection Systems for Monitoring of Toxic Heavy Metals in contaminated Groundwaters and Soils. DIMDESMOTOM, Final report 1999-2003. DIMDESMOTOM EVK1-CT-19999-00002.
 - 20 Junta de Residuos, [en línea], <http://www.junres.es/junta/publicacions/pdf/sols.pdf>, [15 julio 2001].
 - 21 Kabata-Pendias, A., 2001. Trace Elements in Soils and Plants. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA.
 - 22 Centers for Disease Control and Prevention, [en línea], <http://www.cdc.gov/niosh/homepage.html>, [12 septiembre 2004].
 - 23 World Health Organization, [en línea], <http://www.who.int/en/>, [12 septiembre 2004].
 - 24 U.S. Food and Drug Administration, [en línea], <http://www.fda.gov/>, [12 septiembre 2004].
 - 25 Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 1998. Toxicological Profile for Arsenic (Draft). U.S. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA. USA.
 - 26 U.S. Environmental Protection Agency. Health Assessment Document for Inorganic Arsenic. EPA/540/1-86/020. 1984. Environmental Criteria and Assessment Office, Office of Health and Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington, DC. USA.
 - 27 Manahan, S.E., 1992. Toxicological Chemistry. Lewis Publishers INC. Chelsea, Michigan, USA.
 - 28 Garcia-Vargas, G., Cebrian, M.E., Chang, L.W., 1996. Toxicology of Metals. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA.
 - 29 Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 1997. Toxicological Profile for Cadmium. Draft for Public Comment. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA. USA.
 - 30 Casas, J.S., Moreno, V., Sánchez, A., Sánchez, J.L., Sordo, J. 2002. Química Bioinorgánica. Ed. Síntesis. Madrid. España.
 - 31 Nordberg, G., Jin, T., Leffler, P., Svensson, M., Zhou, T., Nodberg, M., 2000. *Analisis* 28, 396.
 - 32 Waalkes, M.P., 2000. *J. Inorg. Biochem.* 79, 241.
 - 33 Soria, M.L., Repetto, G., Repetto, M., 1995. Toxicología Avanzada. Ed Díaz Santos, S.A. España.
 - 34 Sandstead, H.H., Evans, G.W., Present Knowledge in Nutrition. 1984. 5th Ed. Nutrition Foundation, Whashington D.C. USA.
 - 35 Adriano, D.C., 2001. Trace Elements in terrestrial Environments. Biogeochemistry, Bioavailability and Risk of Metals. Springer-Verlag, New York, USA.

-
- ³⁶ Desoille, H., Mercadell, J.A., Scherrer, J., Truhaut, R., 1986. Medicina en el trabajo. Ed Manson S.A. España.
- ³⁷ Cuesta, R.M., 1997. Biodisponibilidad de Metales Pesados en Suelos de una Cantera Calcárea Enmendada con dosis Crecientes de Lodos de Depuradora Urbana. Proyecto de Fin de Carrera. 1997. Universidad Autónoma de Barcelona.
- ³⁸ Mertz, W., 1993. J. Nutr. 123, 626.
- ³⁹ Cohen, M.D., Kargacin, B., Klein, C.B., Costa, M., 1993. Crit. Rev. Toxicol. 23, 255.
- ⁴⁰ Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 1988. Toxicological Profile for Chromium. U.S. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA. USA.
- ⁴¹ U.S. Environmental Protection Agency. 1999. Integrated Risk Information System (IRIS) on Chromium VI. National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington, DC. USA.
- ⁴² Ganglhofer, J., Bianchi, V., Merian, E. 1991. Metals and their Compounds in the Environment. VCH, Weinham, Germany.
- ⁴³ U.S. Environmental Protection Agency. Health Assessment Document for Nickel. 1986. EPA/600/8-83/012F. National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington, DC. USA.
- ⁴⁴ Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 1997. Toxicological Profile for Nickel (Update). Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA. USA.
- ⁴⁵ U.S. Environmental Protection Agency. 1999. Integrated Risk Information System (IRIS) on Nickel Carbonyl. National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington, DC. USA.
- ⁴⁶ Haines, A.T., Nieboer, E., en Nriagu, J.O., Nieboer, E. 1998. Chromium in the Natural and Human Environment, Wiley, New York, USA.
- ⁴⁷ U.S. Environmental Protection Agency. 1999. Integrated Risk Information System (IRIS) on Nickel Subulfide. National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington, DC. USA.
- ⁴⁸ Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 1997. Toxicological Profile for Lead (Update). Draft for Public Comment. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA. USA.

-
- 49 Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 1992. Case Studies in Environmental Medicine, Lead Toxicity. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA. USA.
- 50 U.S. Environmental Protection Agency. 1999. Deposition of Air Pollutants to the Great Waters. First Report to Congress. EPA-453/R-93-055. Office of Air Quality Planning and Standards, Research Triangle Park, NC. USA.
- 51 Tong, S., Schirnding, Y.E., Prapamontol, T., 2000. Bull. World Health Organizat. 78, 1068.
- 52 U.S. Department of Health and Human Services. 1993. Hazardous Substances Data Bank (HSDB, online database). National Toxicology Information Program, National Library of Medicine, Bethesda, MD. USA.
- 53 Winneke, G., Duffus, J.H., Worth, H.G.J. 1996. Fundamental Toxicology for Chemists. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK.
- 54 Vangronsveld, J., Cunningham, S.D., 1998. Metal-Contaminated Soils: In-Situ Inactivation and Phytoremediation. Springer-Verlag, Berlin, Germany.
- 55 McBride, M.B. 1989. Advances in Soil Science. Vol 10. Ed Springer-Verlag. Berlin, Germany.
- 56 Tan, H.K., 1998. Principles of Soil Chemistry. Marcel & Dekker, New York, USA.
- 57 Chuan, M. C., Shu, G.Y., Liu, J.C., 1996. Water, Air Soil Pollut., 90, 543.
- 58 Junta de Residuos, [en línea], <http://www.junres.es/junta/publicacions/pdf/sols.pdf>, [2 octubre 2001].
- 59 Gupta, S.K., Vollmer, M.K., Krebs, R. 1996. Sci. Total Environ. 178, 11.
- 60 Kersten, M., Förstner, U., 1989. Speciation of Trace Elements in Sediments. Batley, G.E. (Ed.) Trace Element Speciation: Analytical Methods and Problems. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA.
- 61 Medi Terra, consultores ambientales, [en línea] <http://www.meditererra.es/> [16 abril 2004].
- 62 Junta de Residuos, [en línea], <http://www.junres.es/altres/sols/>, [20 abril 2004].
- 63 Departamento de ordenación del territorio, vivienda y medio ambiente del País Vasco, [en línea] <http://www.ihobe.net/suelos/suelos.htm>, [20 abril 2004].
- 64 Gobierno de La Rioja. Medioambiente, [en línea], http://www.larioja.org/ma/suelo/suelos_contaminados, [20 abril 2004].
- 65 Ure, A.M. Davidson, C.M. 2001. Chemical Speciation in the Environment. Kluwer Academic Press Publishers, Dordrecht, Holland.
- 66 Kot, A., Namiesnik, J., 2000. Trends Anal. Chem. 19, 69.
- 67 Lobinsku, R., 1998. Spectrochimica Acta. Part B. 53, 177.
- 68 Lund, W., 1990. Fresenius'J. Anal. Chem. 337, 557.

-
- ⁶⁹Templeton, D.M., Ariese, F., Cornelis, R., Danielsson, L.G., Mutuau, H., Van Leeuwen, H.P., Lobinski, R., 2000. *Pure Appl. Chem.* 72(8), 1453.
- ⁷⁰Sanders, J.R., 1983. *J. Soil Sci.* 34, 315.
- ⁷¹Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979. *Anal. Chem.* 51, 844.
- ⁷²Harrington, J.M., La Force, M.J., Rember W.C., Fendorf, S.E., Rosenzweig, R.F., 1998. *Environ. Sci. Technol.* 32, 650.
- ⁷³Ure, M.A., 1996. *Sci. Total Environ.* 178, 3.
- ⁷⁴Lin, Z., 1997. *Sci. Total Environ.* 198,13.
- ⁷⁵Arunachalam, J., Emons, H., Krasnodebska, B., Mohl, C., 1996. *Sci. Total Environ.* 181, 147.
- ⁷⁶Gupta, S.K, Aten, C., 1993. *Inter. J. Environ. Anal. Chem.* 51, 25.
- ⁷⁷Gleyzes, C., Tellier, S., Astruc, M., 2002. *Trends Anal. Chem.* 21, 451.
- ⁷⁸Sahuquillo, A., Rigol, A., Rauret, G., 2003. *Trends Anal. Chem.* 22(3), 152.
- ⁷⁹Khishnamurti, G.S.R., Huang, P.M., Van Rees, K.C.J., Kozak, L.M., Rostad., H.P.W., 1995. *Analyst* 120, 659.
- ⁸⁰McGrath, S.P., Cegarra, J., 1992. *J. Soil Sci.* 43, 313.
- ⁸¹Gupta, S.K., Chen, K.Y., 1975. *Environ. Lett.* 10, 129.
- ⁸²Rigol, A., Roig, M., Vidal, M., Rauret, G., 1999. *Environ. Sci. Technol.* 33, 887.
- ⁸³Pickering, W.F., 1986. *Ore. Geol. Rev.* 1, 83.
- ⁸⁴Ma, Y.B., Uren, N.C., 1995. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 26, 3291.
- ⁸⁵Farrar, H., Pickering, W.F., 1993. *Chem. Speciation Bioavailability* 5(3), 81.
- ⁸⁶Elejalde, C., Romero, F., Ruiz, E., Gomez, G., *Toxicol. Environ. Chem.* 36, 39.
- ⁸⁷Barona, A., Romero, F., Elejalde, C., 1995. *J. Hazard. Mater.* 42, 289.
- ⁸⁸Steele, M.C., Pitchel, J., 1998. *J. Environ. Eng.* 124(7), 639.
- ⁸⁹Van Valin, R., Morse, J.F., 1982. *Mar. Chem.* 11, 535.
- ⁹⁰Kunze, G.W., 1965. *Methods of Soil Analysis*. Black, C.A. Ed. American Society of Agronomy, Madison, WI, USA.
- ⁹¹Hall, G.E.M., Gauthier, G., Pelchat, J.C., Pelchat, P., Vaive, J.E., 1996. *J. Anal. At. Spectrom.* 11, 787.
- ⁹²Lo, I.M.-C., Yang, X. Y., 1998. *Waste Manage.* 18, 1.
- ⁹³Belzille, N., Lecomte, P., Tessier, A., 1989. *Environ. Sci. Technol.* 23, 1015.
- ⁹⁴Chao, T. T., 1972. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 36, 764.
- ⁹⁵Berti, W.R., Cunningham, S.D., 1997. *Environ. Sci. Technol.* 31, 1359.

-
- ⁹⁶ Fiszman, M., Pfeiffer, W.C., Drude de Lacerda, L., 1984. *Environ. Technol. Lett.* 5(12), 567.
- ⁹⁷ Ribeiro, A.B., Mexia, J.T., 1997. *J. Hazard. Mater.* 56, 257.
- ⁹⁸ Shuman, L.M., 1982. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46, 1099.
- ⁹⁹ Li, Z., Shuman, L.M., 1996. *Soil Sci.* 161 (10), 656.
- ¹⁰⁰ Zhang, M., Alva, A.K., Li, Y.C., Calvert, D.V., 1997. *Soil Sci.* 162 (3), 181.
- ¹⁰¹ Sondag, F., 1981. *J. Geochem. Exploration* 15, 645.
- ¹⁰² Bombach, G., Pierra, A., Klemm, W., 1994. *Fresenius' J. Anal. Chem.* 350, 49.
- ¹⁰³ Wilcke, W., Kretzschmar, S., Brundt, M., Saborio, G., Zech, W., 1998. *Soil Sci.* 163(6), 463.
- ¹⁰⁴ Thörming, J., Calmano, W., 1998. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 26, 338.
- ¹⁰⁵ Obrador, A., Rico, M.I., Mingot, J.I., Alvarez, J.M., 1997. *Sci. Total Environ.* 206, 117.
- ¹⁰⁶ Ma, Y.B., Uren, N.C., 1997. *Aust. J. Soil Res.* 35, 727.
- ¹⁰⁷ Suski, J., Ruskeeniemä, T., Saarinen, L., 1996. *J. Contam. Hydrol.* 21, 47.
- ¹⁰⁸ Cabral, A.R., Lefebvre, G., 1998. *Water, Air, Soil Pollut.* 102, 329.
- ¹⁰⁹ Coetzee, P.P., 1993. *Water SA.* 21, 291.
- ¹¹⁰ La Force, H.J., Fendorf, S., 2000. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64, 1068.
- ¹¹¹ Mehra, O.P., Jackson, M.L., 1960. *Clays Clay Miner.* 7, 317.
- ¹¹² Stanjek, H., Weidler, P.G., 1992. *Clay Miner.* 27, 397.
- ¹¹³ Tokalioglu, S., Kartal, S., Elçi, L., 2000. *Anal. Chim. Acta* 413, 33.
- ¹¹⁴ Marín, B., Valladón, M., Polve, M., Monaco, A., 1997. *Anal. Chim. Acta* 342, 91.
- ¹¹⁵ Shuman, L.M. 1983. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47, 656.
- ¹¹⁶ Zhang, Y.L., Evangelou, V.P., 1996. *Soil Sci.*, 161 (12), 852.
- ¹¹⁷ Ghode, R., Muley, R., Sarin, R., 1995. *Chem. Speciation Bioavailability* 7(4), 133.
- ¹¹⁸ Chlopecka, A., Bacon, J.R., Wilson, M.J., Kay, J., 1996. *J. Environ. Qual.* 25, 69.
- ¹¹⁹ Kheboian, C., Bauer, F., 1987. *Anal. Chem.* 59, 1417.
- ¹²⁰ Maiz, I., Esnaola, M.V., Millán, M., 1997. *Sci. Total Environ.* 206, 107.
- ¹²¹ Rauret, G., 1998. *Talanta* 46(3), 449.
- ¹²² Kersten, M., Förstner, U., 1986. *Water Sci. Technol.* 18, 121.
- ¹²³ McLaren, R.G., Crawford, D.V., 1973. *J. Soil Sci.* 24, 172.
- ¹²⁴ Gibbs, R.J., 1977. *Geo. Soc. Am. Bull.* 88, 829.
- ¹²⁵ Engler, R.M., Brannon, J.M., Rose, F., 1977. *Chemistry Marines Sediment.* Yen, T.F., (Ed.). Ann Arbor Science, Ann Arbor, Miami, USA.
- ¹²⁶ Filipek, L.H., Owen, R.M., 1978. *Can. J. Spectrosc.* 23, 31.

-
- ¹²⁷ Hoffman, S.J., Fletcher, W.K., 1979. *Geochemical Exploration*. Watterson, J.R., Theobald, P.K., (Ed). Association of Exploration Geochemists. Rexdale. Ontario. Canada.
- ¹²⁸ Badri, M.A., Aston, S.R., 1981. *Proc. Int. Conf. Heavy Metals in the Environment*. Ernst, W.H.O., Ed. CEP Consultants, Edimburgh, UK.
- ¹²⁹ Bogle, E.W., Nichol, I., 1981. *J. Geochem. Explor.* 15, 405.
- ¹³⁰ Meguellati, N., Robbe, D., Marchandise, P., Astruc, M., 1983., *Heavy Met. Environ. Int. Conf.*, 4th, 2, 1090.
- ¹³¹ Diks, D.M., Allen, H.E., 1983. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 30, 37.
- ¹³² Lee, F.Y., Kittrick, J.A., 1984. *J. Environ. Qual.* 13, 337.
- ¹³³ Gatehouse, S., Russell, D.W., Van Moort, J.C., 1977. *J. Geochem. Explor.* 8, 483.
- ¹³⁴ Salomons, W., Förstner, U., 1984. *Metals in the Hydrocycle*. Springer-Verlag, Berlin, Germany.
- ¹³⁵ Towner, J.V., 1984. *Studies of Chemical of Chemical Extraction Techniques Used for Elucidating the Partitioning of Trace Metals in Sediments*. PhD. Thesis, University of Liverpool. UK.
- ¹³⁶ Hayes, M.H.B., 1985. *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water*. Aiken, G.R., McKnight, D.M., Wershaw, R.L., McCarthy, P. Eds. Wiley-Interscience, New York, USA.
- ¹³⁷ Gibson, M.J., Farmer, J.G., 1986. *Environ Pollut. B.* 11, 117.
- ¹³⁸ Miller, W.P., Martens, D.C., Zelazny, L.W., 1986. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50, 598.
- ¹³⁹ Elliot, H.A., Dempsey, B.A., Maille, M.J., 1990. *J. Environ. Qual.* 19, 330.
- ¹⁴⁰ Hirner, A. V., 1992. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 46, 77.
- ¹⁴¹ Robinson, G.D., 1984. *Chem. Geol.* 47, 97.
- ¹⁴² Campanella, L., D'Oracio, D., Petronio, B.M., Pietrantonio, E., 1995. *Anal Chim. Acta* 309, 387.
- ¹⁴³ Filgueiras, A., Lavilla, I., Bendicho, C., 2002. *J. Environ. Monitor.* 4, 823.
- ¹⁴⁴ Rauret, G., Rubio, R., Sánchez, J.F.L., Casassas, E., 1989. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 35, 89.
- ¹⁴⁵ Rauret, G., Rubio, R., Sánchez, J.F.L., 1989. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 36, 69.
- ¹⁴⁶ González, M.J., Ramos, L., Hernández, L.M., 1994. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 57, 135.
- ¹⁴⁷ Thomas, R.P., Ure, A. M., Davidson, C.M., Littlejohn, D., Rauret, G., Rubio, R., Lopez Sanchez, J.F., 1994. *Anal. Chim. Acta* 286(3), 423.
- ¹⁴⁸ Fidler, H.D., López-Sánchez, J.F., Rubio, R., Rauret, G., 1994. *Analyst* 119, 1109.
- ¹⁴⁹ Bovec, Z., 1996. *Sci. Total Environ.* 177, 237.
- ¹⁵⁰ Martín, R., Sánchez, D. M., Gutiérrez, A.M., 1998. *Talanta* 46, 1115.
- ¹⁵¹ Leleyter, L., Probst, J.L., 1999. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 73(2), 109.
- ¹⁵² Ariza, J.L.G., Giráldez, I., Rodas, D.S., Morales, E., 1999. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 75(1-2), 3.

-
- 153 Van Ryssen, R., Leermakers, M., Baeyens, W., 1999 *Environ. Sci. & Policy* 2, 75.
- 154 González, A. E., Rodríguez, M. T., Jiménez, J.C., Fernandez, A.J., Barragán, F.J., 2000. *Water, Air and Soil Pollut.* 121, 11.
- 155 Morillo, J., Usero, J., Gracia, I., 2002. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 82(4), 245.
- 156 Galan, E., Ariza, G.J.L., González, I., Caliani, J.F.C., Morales, E., Giraldes, I., 2003. *Applied Geochem.* 18, 409.
- 157 Howari, F.M., Banat, K.M., 2001. *Water, Air, Soil Pollut.*, 132, 43.
- 158 Mester, Z., Cremisini, C., Ghiara, E., Morabito, R., 1998. *Anal. Chim. Acta* 359, 133.
- 159 Gulmini, M., Ostacoli, G., Zelano, V., 1994. *Analyst* 119, 2075.
- 160 Gulmini, M., Zelano, V., Gastaldi, D., Ostacoli, G., 1999. *Ann. Chim.* 89, 267.
- 161 Dassenakis, M., Degaita, A., Scoullou, M., 1995. *Sci. Total Environ.* 168, 19.
- 162 Ariza, G.J.L., Giraldes, I., Rodas, D.S., Morales, E., 2000. *Sci. Total Environ.* 246, 271.
- 163 Ngiam, L.S., Lim, P.E., 2001. *Sci. Total Environ.* 275, 53.
- 164 Real, C., Barreiro, R., Carballeira, R., 1994. *Sci. Total Environ.* 152, 135.
- 165 Gauthreaux, K., Noble, C.O., Falgoust, T., Beck, M.J., Sneddon, J., Beck, J.N., 1998. *Microchem. J.* 60, 175.
- 166 Álvarez, M.B., Malla, M.E., Batistoni, D.A., 2001. *Fresenius' J. Anal. Chem.* 369, 81.
- 167 Giordano, R., Muscemi, L., Ciarralli, L., Vernillo, I., Chirico, M., Piccioni, A., Costantini, S., 1992. *Mar. Pollut. Bull.* 24, 350.
- 168 Usero, J., Gomero, M., Morillo, J., Gracia, I., 1998. *Environ. Int.*, 24, 487.
- 169 Sánchez, J.F.L., Rubio, R., Samitier, C., Rauret, G., 1996. *Wat. Res.* 30(1), 153.
- 170 Kiratli, N., Ergin, M., 1996. *Applied Geochem.* 11, 775.
- 171 Heltai, G., Percsich, K., Fekete, I., Barabas, B., Jozsa, T., 2000. *Microchem. J.* 67, 43.
- 172 Sutherland, R.A., Tack, F.M.G., Tolosa, C.A., Verloo, M.G., 2000. *J. Environ. Qual.* 29, 1431.
- 173 Bell, P.F., James, B.R., Chaney, R.L., 1991. *J. Environ. Qual.* 20, 481.
- 174 Qian, J., Wang, Z., Shan, X., Qiang, T., Wen B., Chen, B., 1996. *Environ. Pollut.* 91(3), 309.
- 175 Pichtel, J., Sawyerr, H.T., Czarnowska, K., 1997. *Environ. Pollut.* 98(2), 169.
- 176 Luo, Y.M., Christie, P., 1998. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 72(1), 59.
- 177 Stalikas, C.D., Pilidis, G.A., Tzouwara, S.M., 1999. *Sci. Total Environ.* 236, 7.
- 178 Yaman, M., 2000. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 65, 545.
- 179 Xinde, C., Xiarong, W., Guiwen, Z., 2000. *Chemosphere* 40, 23.
- 180 Zhang, S., Shan, X., 2001. *Environ. Pollut.* 112, 395.

-
- 181 Ramos, L., Hernández, L.M., González, M.J., 1994. *J. Environ. Qual.* 23, 50.
- 182 Holm, P.E., Christensen, T. H., Tjell, J.C., McGrath, S.P., 1995. *J. Environ. Qual.* 24, 183.
- 183 Sauvé, S., McBride, M., Hendershot, W. H., 1997. *Environ. Pollut.* 98(2), 149.
- 184 Davidson, C.M., Duncan, A.L., Littlejohn, D., Ure, A.M., Garden, L.M., 1998. *Anal. Chim. Acta* 363, 45.
- 185 Maskall, J.E., Thornton, I., 1998. *Water, Air and Soil Pollut.* 108, 391.
- 186 Gommy, C., Perdrix, E., Gallo, J.C., Guillermo, R., 1998. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 72(1), 27.
- 187 Barona, A., Aranguiz, I., Elías, A., 1999. *Chemosphere* 39(11), 1911.
- 188 Maiz, I., Arambarri, I., García, R., Millán, E., 2000. *Environ. Poll.* 110, 3.
- 189 Pitchel, J., Kuroiwa, K., Sawyerr, H.T., 2000. *Environ. Poll.* 110, 171.
- 190 Fanfani, L., Zuddas, P., Chessa, A., 1997. *J. Geochem. Explor.* 58, 241.
- 191 Fonseca, E.C., Da Silva, E.F., 1998. *J. Geochem. Explor.* 61, 203.
- 192 Kim, S.O., Kim, K.W., 2001. *J. Hazar. Mat.* B85, 195.
- 193 Lee, P.K., Touray, J.C., 1998. *Wat. Res.* 32(11), 3425.
- 194 Norrström, A.C., Jacks, G., 1998. *Sci. Total Environ.* 218, 161.
- 195 Balasoiu, C.F., Zagury, G.J., Deschênes, L., 2001. *Sci. Total Environ.* 280, 239.
- 196 Cid, P.B., Lavilla, I., Bendicho, C., 1996. *Analyst* 121, 1479.
- 197 Zufiaurre, R., Olivar, A., Chamorro, P., Nerón, P., Callizo, A., 1998. *Analyst* 123, 255.
- 198 Walter, I., Cuevas, G., 1999. *Sci. Total Environ.* 226, 113.
- 199 Cid, P.B., Lavilla, I., Bendicho, C., 1999. *Anal. Chim. Acta* 381, 297.
- 200 Zorpas, A.A., Constantinides, T., Vlyssides, A.G., Haralambous, I., Loizidou, M., 2000. *Biores. Technol.* 72, 113.
- 201 Scanzar, J., Milacic, R., Strazar, M., Burica, O., 2000. *Sci. Total Environ.* 250, 9.
- 202 Álvarez, E. A., Mochón, M. C., Jiménez, J.C., Rodríguez, M.T., 2002. *Chemosphere* 47(7), 765.
- 203 Turek, M., Korolewicz, T., Ciba, J., Cebula, J., 2002. *Water, Air and Soil Pollut.* 135, 311.
- 204 Chwastowska, J., Skalmowski, K., 1997. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 68, 13.
- 205 Flyhammar, P., 1997. *Sci. Total Environ.* 198, 123.
- 206 Pichtel, J., Anderson, M., 1997. *Biores. Technol.* 60, 223.
- 207 Hsiau, P.C., Lo, S.L., 1998. *J. Hazard. Mater.* 58, 73.
- 208 Flyhammar, P., 1998. *Sci. Total Environ.* 212, 203.
- 209 B.Pérez-Cid, A. F. Alborés; E. F. Gómez; E. F. López. 2001, *Analyst* 126, 1304
- 210 Herck, P.V., Bruggen, B.V., Vogels, G., Vandecasteele, C., 2000. *Waste Manage.* 20, 203.

-
- 211 Hubscher, V.B., Lagarde, F., Leroy, M.J.F., Coughanowr, C., Enguehard, F., 2002. *Anal. Chim. Acta* 451, 285.
- 212 Al-Chalabi, A.S., Hawker, D., 1996. *Sci. Total Environ.* 187, 105.
- 213 Lee, P.K., Touray, J.C., Baillif, P., Ildefonse, J.P., 1997. *Sci. Total Environ.* 201, 1.
- 214 Fernández, A.J., Ternero, M., Barragán, F.J., Jiménez, J.C., 2002. *Chemosphere. Glo. Sci.* 2, 123.
- 215 Li, X.D., Poon, C.S., Sun, H., Lo, I.M.C., Kirk, D.W., 2001. *J. Hazard. Mater.* 82, 215.
- 216 Feng, X., Hong, Y., Hong, B., Ni, J., 2000. *Environ. Geol.* 39, 72.
- 217 Nirel, P.M.V., Morel, F.M.M., 1990. *Water Res.* 24, 1055.
- 218 Whalley C., Grant, A., 1994. *Anal. Chim. Acta* 291, 287.
- 219 Salomons, W. 1993. *Inter. J. Environ. Anal. Chem.* 51, 3.
- 220 Griepink, B., 1993. *Inter. J. Environ. Anal. Chem.* 51, 123.
- 221 Quevauviller, Ph., 1998. *Trends Anal. Chem.* 17(5), 289.
- 222 Quevauviller, Ph., 1998. *Trends Anal. Chem.* 17(10), 632.
- 223 Ure, A., Quevauviller, Ph., Muntau, H., Griepink, B., 1992. EUR Report, CEC, Brussels, 14763.
- 224 Ure, A.M., Quevauviller, Ph., Muntau, H., Griepink, B., 1993. *Inter. J. Environ. Anal. Chem.* 51, 135.
- 225 Quevauviller, Ph., Ure, A., Muntau, H., Griepink, B., 1993. *Inter. J. Environ. Anal. Chem.* 51, 129.
- 226 Quevauviller Ph., Rauret G., López-Sánchez J.F., Rubio R., Ure A., Muntau H., 1997. EUR Report, CEC, Brussels, EUR 17554 EN.
- 227 Sahuquillo, A., López-Sánchez, J.F., Rubio, R., Rauret, G., Thomas, R.P., Davidson, C.M., Ure, A.M., 1999. *Anal. Chim. Acta* 382, 317
- 228 Davidson, C.M., Ferreira, P.C.S., Ure, A.M., 1999. *Fresenius' J. Anal. Chem.* 363, 446.
- 229 Daniels, R.S., Fraser, A.L., Quevauviller, Ph., 1996. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 63, 167.
- 230 Eichfeld, S., Einax, J.W., Knapp, G., 2002. *Anal. Bioanal. Chem.* 372, 801.
- 231 Rauret G., López-Sánchez J.F., Sahuquillo A., Muntau H., Quevauviller Ph., 2000. EUR Report, CEC, Brussels, EUR 19502 EN (*Addendum to EUR-report 17554 EN*).
- 232 Rauret, G., López Sánchez, J.F., Sahuquillo, A., Barahona, E., Lachica, M., Ure, A., Davidson, C.M., Gómez, A., Luck, D., Bacon, J., Yli-Halla, M., Muntau, H., Quevauviller, Ph., 2000. *J. Environ. Monit.*, 2, 228.
- 233 Mason, T.J., A General introduction to sonochemistry. In Mason, T.J., *Sonochemistry: The uses of ultrasounds in chemistry.* 1995. The Royal Society of Chemistry, London, UK.
- 234 Davidson, C.M., Delevoye, G., 2001. *J. Environ Monit.* 3, 398.

-
- ²³⁵ Ipolyi, I., Brunori, C., Cremisini, C., Fodor, P., Macaluso, L., Morabito, R., 2002. *J. Environ. Monit.* 4, 541.
- ²³⁶ Greenway, G. M., Song, Q. J., 2002. *J. Environ. Monit.* 4, 950.
- ²³⁷ Cid, P.B., Lavilla, I., Bendicho, C., 1999. *Fresenius's J. Anal. Chem.* 363, 667.
- ²³⁸ Cid, P.B., Lavilla, I., Bendicho, C., 1998. *Anal. Chim. Acta* 360, 35.
- ²³⁹ Cid, P.B., Lavilla, I., Bendicho, C., 1999. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 73, 79.
- ²⁴⁰ Cid, P.B., Tesis Doctoral. Especiación de metales pesados en muestras medioambientales mediante métodos acelerados de extracción química selectiva. Universidad de Vigo, 1998.
- ²⁴¹ Mahan, K.I., Foderaro, T.A., Gazza, T.L., Martínez, R.M., Maroney, G.A., Trevisonno, M.R., Willging, E.M., 1987. *Anal. Chem.* 59, 938.
- ²⁴² Campos, E., Barahona, E., Lachica, M., Mingorance M.D., 1998. *Anal. Chim. Acta* 369, 235.
- ²⁴³ Cid, P.B., Lavilla, I., Bendicho, C., 1999. *Anal. Chim. Acta* 378, 201.
- ²⁴⁴ McGrath, D., 1996. *Sci. Total Environ.* 178, 37.
- ²⁴⁵ Tack, F. M.G., Vossius, H.A.H., Verloo, M.G., 1996. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 63, 61.
- ²⁴⁶ Alborés, A.F., Cid, P.B., Gómez, E.F., López, E.F., 2000. *Analyst* 125, 1353.
- ²⁴⁷ Shiwatana, J., Tantidanai, N., Nookabkaew, S., Nacapricha, D., 2001. *Environ. Inter.* 26, 381.
- ²⁴⁸ Shiwatana, J., Tantidanai, N., Nookabkaew, S., Nacapricha, D., 2001. *J. Environ. Qual.* 30, 1195.
- ²⁴⁹ Fedotov, P.S., Zavarzina, A.G., Spivakov, B.Y., Wenrich, R., Mattusch, J., Titze, K.P.C., Demin, V.V., 2002. *J. Environ. Monitor.* 4, 318.
- ²⁵⁰ Cid, P.B., González, J. M., Gómez, F., E., 2002. *Analyst* 127, 681.
- ²⁵¹ Filguerias, A.V., Lavilla, I., Bendicho, C., 2002. *Anal. Bioanal. Chem.* 374, 103
- ²⁵² Woodget, B.W., Cooper, D., 1991. *Samples and standards*. Ed. Chapman, N.B., *Analytical Chemistry by Open Learning*. John Wiley & Sons, New York, USA.
- ²⁵³ Fernández, P., Esteban, A.M., Conde, C.P., Vidal, M., 2002. *Toma y tratamiento de muestras*. Ed. Cámara, C., Ed. Síntesis, Madrid, España.
- ²⁵⁴ Gy, P., 1999. *Sampling for Analytical Purposes*. Ed. John Wile & Sons, New Cork, USA.
- ²⁵⁵ Crosby, N.T., Patel, I., 1995. *General principles of good sampling practice*. The Royal Society of Chemistry. *Valid Analytical Measurement*. London. UK.
- ²⁵⁶ Stroepler, M., 1997. *Sampling and sample preparation. Practical Guide for Analytical Chemists*. Springer Verlag, Berlin, Germany.
- ²⁵⁷ Junta de Residuos. 1999. *Pautas de análisis en suelos contaminados*. Generalitat de Catalunya. Barcelona, España.

-
- ²⁵⁸ Hesse, P.R.A , 1971. Textbook of Soil Chemical Analysis. William Clowes & Sons, London, UK.
- ²⁵⁹ Lewen, C.J.V., Hemens, J.L.H., 1995. Risk Assesment of Chemicals. An Intoduction. Kluwer Association Publishers, Dordrecht, Holland.
- ²⁶⁰ Evans, L.J., Spiers, G.A.,, Zhao, G., 1995. Intern. J. Environ. Anal. Chem. 59, 291.
- ²⁶¹ Curso de edafología. Universidad de Granada, en línea,
[<http://edafologia.ugr.es/introeda/tema05/ccc.htm>]. 6 abril de 2004.

CAPÍTULO 2
EXPERIMENTAL

Índice del Capítulo 2: Experimental.

2. EXPERIMENTAL	92
2.1. REACTIVOS.....	92
2.1.1. Reactivos para la preparación de patrones	92
2.1.2. Reactivos para el tratamiento de las muestras mediante el SES y extracciones simples.....	93
2.1.3. Reactivos para la caracterización de las muestras	93
2.2. DISOLUCIONES	93
2.3. SOFTWARE INFORMÁTICO	94
2.4. INSTRUMENTACIÓN	94
2.4.1. Técnicas analíticas utilizadas para la determinación de los analitos en estudio.....	96
2.4.1.1. Espectrofotometría de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)	98
2.4.1.1.1. Parámetros instrumentales	99
2.4.1.2. Espectrometría de masas por plasma acoplado inductivamente (ICP-MS).....	101
2.4.1.2.1. Parámetros instrumentales	103
2.4.1.3. Fluorescencia de Rayos X	104
2.4.1.3.1. Parámetros instrumentales	105
2.4.2. Instrumentación analítica para el tratamiento de muestras.....	106
2.4.2.1. Microondas.....	108
2.4.2.1.1. Parámetros instrumentales	109
2.4.2.2. Ultrasonidos	109
2.4.2.2.1. Baño de ultrasonidos	109
2.4.2.2.2. Sonda de ultrasonidos	109
2.4.2.3. Parámetros instrumentales	110
2.5. HERRAMIENTAS DE ANÁLISIS ESTADÍSTICO MULTIVARIABLE	110
2.5.1. Análisis en componentes principales	111
2.5.2. Análisis de conglomerados jerárquicos	114
2.6. HERRAMIENTAS GEOESTADÍSTICAS	115
2.7. PROCEDIMIENTOS DE EXTRACCIÓN QUÍMICA SELECTIVA.....	116
2.7.1. SES del BCR y del SM&T	116
2.7.2. Fracción soluble en ácido (F1)	117
2.7.3. Fracción reducible (F2).....	117
2.7.4. Fracción oxidable (F3).....	118
2.7.5. Fracción residual (F4). Método convencional.....	118
2.7.6. Fracción residual (F4). Método acelerado por MW	121
2.7.7. Metodología monoetapa	121
2.7.8. Extracciones simples	121
2.7.8.1. CaCl ₂	122
2.7.8.2. NaNO ₃	122
2.7.8.3. HAcO	123
2.7.8.4. EDTA.....	123
2.7.8.5. HCl	123
2.7.9. Estimación de la movilidad a largo plazo (MOB).....	123
2.8. MUESTRAS ANALIZADAS	124
2.8.1. Materiales de referencia certificados (CRMs).....	125
2.8.1.1. Pre-tratamiento y conservación de los CRMs	125
2.8.1.2. Pre-tratamiento y conservación de las muestras de Salsigne	125
2.8.1.3. Pre-tratamiento y conservación de las muestras de la autopista C-58	125
2.9. CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS	125
2.9.1. pH	125
2.9.2. Conductividad eléctrica	125
2.9.3. Carbonatos	125
2.9.4. Materia orgánica	125
BIBLIOGRAFÍA	125

2. EXPERIMENTAL

“Vivimos en una sociedad profundamente dependiente de la ciencia y la tecnología y en la que nadie sabe nada de estos temas. Ello constituye una fórmula segura para el desastre.”

Carl Sagan

Dentro de este capítulo se encuentra recogida y descrita, en términos generales, la metodología experimental que ha sido empleada en los diferentes estudios que recoge esta memoria. Esta descripción se realiza con la intención de mejorar la comprensión de los resultados obtenidos. Los detalles más específicos de cada estudio se describen en el capítulo correspondiente.

2.1. REACTIVOS

2.1.1. REACTIVOS PARA LA PREPARACIÓN DE PATRONES

-  Nitrato de cobre trihidratado. $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$. 99.5%. Merck, Alemania.
-  Nitrato de cromo nonahidratado. $(\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$. 98%. Merck, España.
-  Nitrato de hierro (III) nonahidratado. $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$. 99 %. Merck, España.
-  Nitrato de magnesio tetrahidratado. $(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$. 99%. PA-ACS-ISO, Panreac, España.
-  Nitrato de manganeso (II) tetrahidratado. $(\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$. 98.5%. PA. Panreac, España.
-  Nitrato de níquel hexahidratado $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$. 99% Merck, Alemania.
-  Nitrato de plomo $(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2)$. 99.5%. Merck, Alemania.
-  Nitrato de zinc hexahidratado $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$. 99%. Merck, Alemania.
-  Sulfato de cadmio octahidratado $(3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O})$. 99%. Merck, Alemania.

-  Acetato de sodio (NaAcO). 98%. PA. Panreac, España.
-  Cloruro de mercurio (II) (HgCl₂). 99.5%. Merck, Alemania.
-  Hidrogenoarsenato de sodio heptahidratado (Na₂HAsO₄·7H₂O). 99%. PA, Panreac, España.
-  Nitrato de aluminio dodecahidratado. (Al(NO₃)₃·12H₂O). 99 %. PA-ACS-ISO. Panreac, España.
-  Patrón multielemental Merck IV, 1 g·L⁻¹ de Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Te, Tl, U, V, y Zn, Merck, Alemania.
-  Patrones monoelementales Merck, 1 g·L⁻¹ de Al, Ag, As, Ba, Bi, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rh, Sc, Sb, Sr, Tl, V, Y y Zn. Merck, Alemania.

2.1.2. REACTIVOS PARA EL TRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS MEDIANTE EL SES Y EXTRACCIONES SIMPLES

-  Acetato de amonio (NH₄AcO). 99%. PA-ACS, Panreac, España.
-  Ácido acético glacial (HAcO). 99 %. PA-ACS-ISO, Panreac, España.
-  Ácido clorhídrico (HCl). 35%. PA, Panreac, España.
-  Ácido etilendiaminotetraacético, sal disódica, (EDTA). 99%. PA-ACS-ISO, Panreac, España.
-  Ácido nítrico (HNO₃). 60%. PA, Panreac, España y Ácido nítrico (HNO₃). 70%. PA, J.T. Baker, España.
-  Agua oxigenada (H₂O₂). 33%, 110V. PA-ACS-ISO, Panreac, España.
-  Cloruro de calcio anhidro (CaCl₂). 98%. PA. Panreac, España.
-  Cloruro de hidroxilamina (NH₂OH·HCl). 99%. PA-ACS-ISO. Panreac. España.
-  Nitrato de sodio (NaNO₃). 99%. PA, Panreac, España.

2.1.3. REACTIVOS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

-  Cloruro de sodio (NaCl). 99%. PA, Panreac, España.
-  Cloruro de potasio (KCl). 99%. PA, Panreac, España.
-  Etanol 96%. PA-ACS-ISO. Panreac, España.
-  Hidróxido sódico (NaOH). 98%. PA, Panreac, España.

2.2. DISOLUCIONES

-  Disolución al 1% de HNO₃.
-  Disolución de acetato de amonio 1 mol·L⁻¹ a pH=2.
-  Disoluciones de cloruro de hidroxilamina 0.1 mol·L⁻¹ a pH=2 y 0.5 mol·L⁻¹ a pH=1.5.
-  Disolución de HNO₃ 4 mol·L⁻¹, para la limpieza del material de vidrio.

-  Disolución de cloruro de potasio 0.1 mol · L⁻¹.
-  Disoluciones de ácido acético 0.43 mol · L⁻¹ y 0.11 mol · L⁻¹.
-  Disolución de CaCl₂ 0.01 mol · L⁻¹.
-  Disolución de NaNO₃ 0.1 mol · L⁻¹.
-  Disolución de EDTA 0.05 mol · L⁻¹.
-  Disolución de HCl 0.5 mol · L⁻¹.
-  Disoluciones patrón monoelementales de 1000, 50, 20, 10 ppm y 400 ppb de, As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb y Zn en HNO₃ 1%.

2.3. SOFTWARE INFORMÁTICO

Se emplearon diferentes paquetes informáticos para el tratamiento estadístico de los datos así como para la optimización de los métodos, diseño de experimentos, estudios quimiométricos y estudios geostatísticos, detallándose a continuación la relación de ellos.

-  Didger (Digitizing Software) Versión 3.04. Golden Software Inc., CL, USA.
-  Microsoft ® Excel 97, 2000 y XP. © Microsoft Corporation, USA.
-  MINITAB ® (Statistical Data Treatment) Versiones 13.1, 14.1. MINITAB Inc, NY, USA.
-  Modde (Modelling & Designing) Versión 5.0. Ummetrics, Umea, Suecia.
-  Sigma Plot (Statistical Data Treatment) Versión 8.02. SPSS Inc, IL, USA.
-  Simca-P (Statistical Data Treatment) Versión 8.0. Ummetrics, Umea, Suecia.
-  SPSS (Statistical Data Treatment) Versión 10.02. SPSS Inc, IL, USA.
-  STATISTICA (Data Analysis Software System) Versión 6.0. Statsoft, Inc. OK, USA.
-  Surfer (Surface Mapping Software) Versión 8.02. Golden Software Inc., CL, USA.
-  XlStat (Statistical Data Treatment) Versión 5.02. Addinsoft, NY, USA.

2.4. INSTRUMENTACIÓN

-  Agitador magnético, modelo A-05, SBS, Barcelona, España.
-  Agitador rotatorio, modelo ABT-4, SBS, Barcelona, España.
-  Automuestreador, modelo IIL, Timberline, Franklyn, MA, USA.
-  Balanza de precisión, modelo SBC-32, Scaltec, Heiligenstadt, Alemania.
-  Baño de ultrasonidos, modelo B1200, Branson, USA.
-  Baño termostatzado, modelo Ultraterm 6000383, Selecta, Barcelona, España.
-  Baño de Arena, modelo P-240, Selecta, Barcelona, España.
-  Bomba peristáltica de ocho canales, modelo Minipuls 3, Wilson, Francia.

-  Campana de flujo laminar, modelo AV-100, Telstar, Terrassa, España.
-  Centrifuga, modelo CE-007, Digicen, Madrid, España.
-  Conductímetro, modelo CyberScan 500 CON, LabProcess, España.
-  Cristales analizadores de GE, LiF-200, OVO-55, PET y PX1.
-  Espectrofotómetro de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES), modelo 3410 minitorch, ARL, Valencia, CA, USA.
-  Espectrofotómetro de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES), modelo 4300 DV Optima, Perkin Elmer, Norwalk, CT, USA.
-  Espectrofotómetro de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES), modelo Intrepid XLS II, Termo Elemental, Franklyn, MA, USA.
-  Espectrofotómetro secuencial de fluorescencia de rayos X (XRF), modelo PW 2400, Philips, Holanda.
-  Espectrofotómetro secuencial de fluorescencia de rayos X (XRF), modelo SRS 300, Siemens, Hannover Alemania.
-  Espectrómetro de masas por plasma acoplado inductivamente. (ICP-MS), modelo PQ ExCell, Thermo Elemental. Windsford, UK.
-  Estufa de secado, modelo Memmert UM400, Schwabach, Alemania.
-  Estufa de secado, modelo P, Selecta, España.
-  Filtros MCE Millex®-GS, 0.22 µm. Millipore, USA.
-  Granatario, modelo ZX, Gram, Barcelona, España.
-  Horno de inducción, modelo Perl X2, Phillips, Holanda.
-  Microondas Analítico, modelo Mars 5, CEM, Mathews, NC, USA.
-  Micropipetas, modelo Transferpette de 10-100 µl, 100-1000 µl y 0.5-5 ml, Brand, Alemania.
-  Mortero mecánico de ágata, modelo RMO, Retch. Alemania.
-  Mufia, modelo X, PILZ, Alemania.
-  Multiagitador magnético, modelo A-03, SBS, Barcelona, España.
-  pHmetro, modelo 2001, Crison, España.
-  Placas calefactoras, modelos Agimatic-E, Selecta, Barcelona, España.
-  Sistemas purificadores de agua, modelos Elix® y Element®, Millipore, Billerica, MA, USA.
-  Sonda de ultrasonidos, modelo VC-100. Sonic & Materials, Danbury, CT, USA.
-  Tamizadora, modelo R.P.08, CISA, España.
-  Tamices de acero inoxidable de 20 cm de diámetro y diferentes tamaño de poro. CISA, España.

-  Tubos de centrifuga de 50 ml, Sterilin, Staffordshire, UK.
-  Tubos de centrifuga de 50 ml, Brand, Alemania.
-  Vasos de digestión, modelo HP-500 Plus para el Microondas Analítico. CEM, Mathews, NC, USA

2.4.1. TÉCNICAS ANALÍTICAS UTILIZADAS PARA LA DETERMINACIÓN DE LOS ANALITOS EN ESTUDIO

Como paso previo al desarrollo de cualquier metodología analítica en la que la determinación de la composición química de los sistemas en estudio sea necesaria, hay que considerar el desarrollo, adecuación y verificación de los métodos de análisis, de modo que se demuestre la idoneidad de la metodología analítica para el seguimiento de los analitos bajo estudio. De este modo, a continuación se detallan las diferentes técnicas analíticas aplicadas para la consecución de los objetivos propuestos en este trabajo.

Las principales técnicas analíticas empleadas para la determinación de los analitos a diferentes niveles de concentración en el presente estudio han sido la espectroscopia de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES),¹⁻⁷ la espectrometría de masas por plasma acoplado inductivamente (ICP-MS)^{3,7-11} y la fluorescencia de rayos X (XRF).^{12,13} La conjunción de una serie de factores tales, como la simultaneidad de la determinación analítica, el amplio rango lineal, los bajos límites de detección con frecuencia requeridos en el análisis de muestras medioambientales o la posibilidad de efectuar tanto análisis cuantitativo como cualitativo, han servido como parámetros fundamentales para la elección de dichas técnicas. Las características principales de éstas se recogen en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Características de las técnicas analíticas empleadas según bibliografía.¹¹ Los valores del límite de detección son evaluados según el criterio 3σ para muestras ideales. Para muestras reales, los LOD se suelen considerar 100 veces superiores.

	LOD Elementos ($\mu\text{g L}^{-1}$)										Rango lineal	Volumen muestra (ml)	Precisión (%)
	As	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn			
ICP-OES	17	5	0.7	1.6	0.8	1.1	0.15	2	11	0.5	10^3	1-10	1-10
ICP-MS	0.04	0.05	0.03	0.01	0.02	0.2	0.03	0.04	0.01	0.01	10^8	1-10	< 5
XRF ^a	0.2	0.1	0.4	0.4	0.1	0.2	0.2	0.1	0.2	0.1	10^2	Sólido	1-10

a) $\mu\text{g kg}^{-1}$

No obstante, no todo son ventajas y hay que considerar inconvenientes como la baja sensibilidad para ciertos analitos, las interferencias y los efectos de matriz asociados a dichas técnicas. De este modo y de forma individual, se detallan a continuación para cada metodología analítica, tanto ventajas como inconvenientes.

Las ventajas¹⁴ de la técnica de ICP-OES son su amplio intervalo lineal, las bajas interferencias de matriz, el análisis multielemental simultáneo o secuencial de diversos elementos en diferentes concentraciones, el análisis de constituyentes mayoritarios y minoritarios, trazas y ultratrazas, la excitación de las líneas más sensibles para casi todos los elementos, la inexistencia de problemas de ionización ya que el medio contiene una densidad de electrones elevada, así como el relativamente poco volumen de muestra necesario. La principal desventaja, su coste, tanto de adquisición del equipo como de mantenimiento, puede amortizarse y convertirse en un equipo asequible dependiendo del grado de utilización. El consumo de Ar es otro de los inconvenientes. Generalmente suele ser de unos 14 L·min⁻¹ en los equipos convencionales, aunque en los equipados con un diseño de minitorcha, como uno de los empleados en el presente trabajo, el consumo se reduce a 7 L·min⁻¹.

Las principales ventajas de la técnica de ICP-MS se centran en los bajos límites de detección, por lo general, de 100 a 1000 veces inferiores a los obtenidos con ICP-OES. La determinación simultánea de un gran número de elementos metálicos y la identificación de la composición isotópica elemental de una muestra, con fines diversos, son otras de las ventajas que la caracterizan. Los espectros de masas de los elementos suelen ser mucho más simples que los espectros de emisión óptica, lo que conlleva menos problemas asociados a los solapamientos en los espectros de masas. No obstante, este tipo de equipos, implica altos costes de adquisición, mantenimiento y formación del personal, el cual, debe encontrarse adecuadamente entrenado.

En cuanto a la fluorescencia de rayos X, la principal ventaja que posee, es la posibilidad de efectuar las medidas directamente sobre la muestra con valores de precisión aceptables, empleando un pretratamiento de la muestra relativamente escueto (pulverizar, fundir y prensar la muestra con los reactivos adecuados). Sin embargo, su principal inconveniente es la detección de bajas concentraciones de los elementos, que frecuentemente, requiere procesos de preconcentración. La sensibilidad dependerá de parámetros tales como la intensidad y energía de la radiación incidente, la geometría del instrumento utilizado, la reflectividad del cristal analizador o la eficiencia del detector.¹⁵

Dadas estas características, se trata de una metodología fundamentalmente empleada en estudios de homogeneidad y desarrollo de materiales.¹⁶

2.4.1.1. ESPECTROFOTOMETRÍA DE EMISIÓN ATÓMICA POR PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE (ICP-OES)

La determinación de los analitos de interés tanto en los extractos como en las pseudodigestiones que se generaron, se realizó mediante la técnica de ICP-OES cuando dichos analitos se presentaron a un nivel de concentración adecuado (> 3 veces el límite de detección, LOD).

Durante este estudio se han empleado tres equipos distintos de los fabricantes ARL¹⁷, ThermoElemental¹⁸ y Perkin Elmer,¹⁹ de los que a continuación se detallan las características que los diferencian. La creación del plasma se efectúa mediante generadores de radiofrecuencia de estado sólido que operan a 27.12 o 40 MHz en los diferentes equipos. La nebulización es llevada a cabo usualmente mediante un nebulizador tipo Meinhard en los instrumentos ARL 3410 y ThermoElemental Intrepid II, mientras que en el Perkin Elmer 4300 DV Optima se emplea un nebulizador neumático de flujo cruzado tipo GemTip. En el mismo orden, se han empleado cámaras de nebulización cónica de bola de impacto, ciclónica y Scott respectivamente. Los inyectores eran de 1.5 mm en los modelos ARL3410 e Intrepid II, mientras que en el 4300 DV Optima se empleaba uno de 2.0 mm. En relación al tipo de antorcha empleada, la diferencia fundamental la marca la antorcha del equipo ARL, una Minitorch®, la cual reduce considerablemente el consumo de Ar con respecto a la empleada en los otros equipos. Mientras que en los dos primeros equipos, la visualización del plasma se ejercía en modo radial, en el equipo de Perkin Elmer era posible trabajar en modo dual, determinando fundamentalmente los elementos a nivel de trazas en modo axial y los mayoritarios en modo radial.

En cuanto al sistema óptico de los instrumentos, el 4300 DV Optima emplea un policromador tipo Echelle con 79 líneas por mm y un ángulo de corte de 63.4°, así como un sistema de detección dual basado en un SCD (Segmented-Array Charged-Coupled Device) que abarca el UV en el intervalo 165-403 nm y el VIS en el intervalo 404-782 nm. En el equipo de ThermoElemental, la óptica esta basada en un policromador tipo Echelle con 45-70 líneas por mm y un ángulo de corte de 64.1°, permitiendo la captura de todo el espectro de emisión en el intervalo de 165 a 1000 nm. El sistema de detección esta basado en un CID (Coupled Injection Device). En el ARL3410, el sistema óptico esta configurado por un monocromador tipo Czerny Turner, de alta resolución en vacío, utilizando un tubo fotomultiplicador como sistema de detección. Únicamente, los equipos de Perkin Elmer y ThermoElemental, disponían

de automuestreador, un AS-90 Plus y un Timberline II/L respectivamente. En el caso del ARL3410 el instrumento se controla a través del software Plasma Vision (versión 1.0), en el Intrepid II mediante el software TEVA™ (versión 1.5) y en el 4300 DV Optima empleando el WinLab32 (versión 2.2). En la Figura 2.1 pueden observarse los 3 instrumentos utilizados.

2.4.1.1.1. PARÁMETROS INSTRUMENTALES

La calibración de los distintos instrumentos se llevó a cabo mediante patrones monoelementales y/o multielementales diluidos en los medios en los que se extrae, digiere, disuelve o trata la muestra para efectuar en la medida de lo posible, ajuste de matriz (matrix-matching). Como patrón interno se emplearon soluciones de 10 ppm de Y o Sc introducidas simultáneamente a la muestra o bien dopando patrones y muestras a partir de patrones monoelementales de dichos elementos para obtener concentraciones finales en las muestras de 10 ppm. Las determinaciones analíticas se efectuaron por triplicado incluyendo blancos de procedimiento, reactivos y recipientes. Se verifica el calibrado empleando muestras control externas, evaluando la reproducibilidad tanto del calibrado como de las muestras. Adicionalmente se evalúa la recuperación mediante dopajes (spikes) definidos de patrones y/o muestras, siguiendo el método EPA 6010C.²⁰

La estimación de los límites de detección y cuantificación, LOD y LOQ, se efectuó tras analizar diez veces las muestras de los blancos correspondientes, es decir siguiendo los criterios 3σ y 10σ respectivamente. Las condiciones instrumentales, así como las principales longitudes de onda empleadas en los análisis utilizando los diferentes equipos se muestran en la Tabla 2.2 y la Tabla 2.3 respectivamente.

Tabla 2.2. Parámetros instrumentales para los diferentes ICP-OES empleados.

Parámetro	Valor		
	Intrepid II XLS	Optima 4300	ARL3410
Potencia de generador	1350 W	1300 W	600-700 W
Frecuencia del generador	27.12 / 40.68 MHz	40 MHz	27.12 MHz
Tiempo de integración	30 s	20 s	20 s
Flujo Ar plasma	15 L·min ⁻¹	15 L·min ⁻¹	7.5 L·min ⁻¹
Flujo Ar auxiliar	0.5 L·min ⁻¹	0.2 L·min ⁻¹	0.8 L·min ⁻¹
Flujo Ar nebulizador	0.6-1 L·min ⁻¹	0.8 L·min ⁻¹	0.8 L·min ⁻¹
Flujo bomba peristáltica	1.9 ml·min ⁻¹	1.5 ml·min ⁻¹	1.5 ml·min ⁻¹
Altura de observación	12 mm ALC	12 mm ALC	Variable



A



B



C

Figura 2.1. Representación de los ICP-OES empleados en este estudio. A)ARL 3410; B)Perkin Elmer 4300 DV Optima; C)ThermoElemental Intrepid II XSP.

Tabla 2.3. Longitudes de onda y principales interferencias observadas para los elementos analizados empleando los distintos ICP-OES.

Elemento	Intrepid II XLS	Optima 4300	ARL3410	Principales Interferencias	
Longitud de onda (nm)	Al	167.00	n.d.	309.27	P, Pb, Mg
	As	189.04	188.79	197.20	
	Ba	455.40	n.d.	n.d.	Cr, Ni, Ti
	Ca	317.93	317.93	393.37	B, Cr, Fe,
	Cd	226.50	228.802	214.44	Fe
	Cr	267.70	267.70	267.72	Fe, Mn, V
	Cu	324.7	327.41	224.70	Ca, Fe
	Fe	240.04	238.20	238.20	Cr, V
	Hg	184.95	n.d.	n.d.	
	Mn	257.61	257.61	293.93	Al, Mg
	Ni	231.60	231.60	227.02/221.64	Cu, Fe, V
	Pb	220.35	220.34	220.35	Al, Fe
	Sb	206.83	n.d.	n.d.	Al, Cr, Fe, Ti
	Sr	407.77	n.d.	n.d.	Cr, Fe, Ti
	Sc	361.38	n.d.	n.d.	Cr, Fe, Ti
	V	309.31	n.d.	n.d.	Al, Fe, Mg
	Y	324.22	371.03/324.23	324.22	Cu, Ni, Ti
	Zn	206.20/213.86	206.20	213.86	Fe, Mg

n.d. no determinado

2.4.1.2. ESPECTROMETRÍA DE MASAS POR PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE (ICP-MS)

La técnica de ICP-MS, empleando el equipo PQ-ExCell de ThermoElemental, fue utilizada para la determinación de los analitos en todos aquellos extractos y pseudodigestiones en los que la concentración de dichos analitos resultó inferior a los correspondientes valores de LOD de la técnica de ICP-OES, lo que ocurrió especialmente en el caso de las extracciones simples utilizando sales neutras. Las principales características del equipo empleado se describen a continuación.

El generador de radiofrecuencia de estado sólido del modelo PQ ExCell²¹ opera a 27.12 MHz pudiendo generar una potencia incidente máxima de 2000 W. Normalmente, la nebulización se lleva a cabo empleando un nebulizador concéntrico (Meinhard). La cámara de nebulización es cónica de bola de impacto refrigerado por una Peltier a una temperatura de 4 C, controlada por software. El inyector es de 1.5 mm de diámetro. Se ha empleado fundamentalmente el modo de trabajo normal, aunque en ocasiones se ha empleado la tecnología de celda de colisión (CCT) para la reducción de interferencias poliatómicas derivadas de la matriz. Por ejemplo, la determinación de Cr en la fracción reducible o la fracción oxidable, dada la formación de ⁴⁰Ar¹²C como consecuencia de la presencia de elevadas

cantidades de materia orgánica en los extractantes del SES. El diámetro de los orificios de los conos de muestreo y el skimmer, fabricados en Ni, es de 1 y 0.7 mm, respectivamente.

A presiones de 6×10^{-7} mbar, el flujo de iones es guiado a través del sistema de lentes optimizadas a una serie de potenciales, focalizándolo hacia el cuadrupolo, donde los iones son discriminados mediante el campo eléctrico y magnético que se genera en la región delimitada por el cuadrupolo reconstituido a base de molibdeno. Una vez discriminados, los iones son dirigidos hacia el detector. Dicho detector está conformado por un sistema de dínodos discretos de multiplicación de electrones. Los dínodos se encuentran en el interior de un sistema tubular de cristal, de 1 mm de diámetro interno, con un recubrimiento inerte y funcionamiento semejante al de un tubo fotomultiplicador. El conjunto formado por el equipo el autosampler y la bomba peristáltica es gobernado por el software PlasmaLab® (versión 1.5).

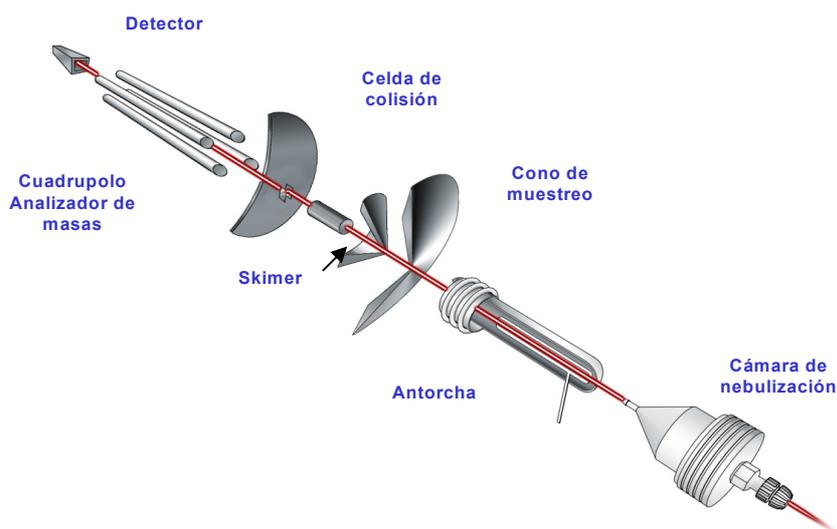


Figura 2.2 Corte esquemático del diseño estructural del equipo ICP-MS ThermoElemental PQ-ExCell utilizado en los estudios que se presentan.

Las muestras líquidas introducidas en el instrumento deben contener, por regla general, menos del 0.2% de sólidos disueltos para minimizar la deposición sobre los conos (de muestreo y “skimmer”) que componen la interfase existente entre la antorcha y el sistema de lentes. De lo contrario, se favorecerá la obturación del paso de los iones a través de dichos conos. Frente al ICP-OES, esta es una diferencia reseñable, dado que el ICP-OES permite emplear soluciones con un contenido superior al 1% de sólidos disueltos. Por otra parte, la utilización de disolventes orgánicos requiere el ajuste de las condiciones para el mantenimiento del plasma al igual que en el ICP-OES. Finalmente, la acidez de las

muestras debe limitarse al 2 % (de HNO₃ y HCl) y al 1% en H₂SO₄, dado que contenidos superiores pueden erosionar la interfase. Un corte esquemático de los componentes del ICP-MS puede observarse en la Figura 2.2.

2.4.1.2.1. PARÁMETROS INSTRUMENTALES

La calibración se efectúa empleando patrones preparados a partir de la dilución de stocks monoelementales y multielementales comerciales empleando las matrices resultantes de los tratamientos de las muestras para efectuar en la medida de lo posible ajuste de matriz (matriz-matching).²² Se emplearon diferentes patrones internos para la corrección de efectos de deriva instrumental o efectos de matriz, siendo Li y Sc para masas bajas, Y, In o Rh para masas intermedias y Bi o Tl para masas altas.²³ Se seleccionan los isótopos mayoritarios de los analitos de interés que se encuentren libres de interferencias isobáricas o poliatómicas en la medida de lo posible. Las determinaciones analíticas se efectuaron por triplicado incluyendo blancos de procedimiento, de reactivos y de recipientes.

Tabla 2.4. Condiciones instrumentales de operación del ICP-MS ThermoElemental Pq ExCell

Parámetro	
Modo	Normal
Potencia de generador	1350 W
Frecuencia del generador	27.15 MHz
Tiempo de integración	120 s
Flujo Ar plasma	13-15 L · min ⁻¹
Flujo Ar auxiliar	0.90-0.95 L · min ⁻¹
Flujo Ar nebulizador	0.85-0.95 L · min ⁻¹
Flujo bomba peristáltica	2 ml · min ⁻¹
Tiempo de adquisición	35-55 s
Tiempo de lavado	85-65 s (HNO ₃ 1%)
Modo	Peak jump y scan
Canales por masa	10
Barridos	100
Tiempo por masa	10000 μs

Se verifica la calidad del calibrado empleando muestras control externas, evaluando tanto la reproducibilidad del calibrado como de las muestras. También se estudian posibles efectos de matriz mediante la recuperación de dopajes definidos, tanto sobre patrones, como sobre las muestras siguiendo el método EPA 200.8²⁴ o el EPA 6020A.²⁵ Los parámetros instrumentales empleados y las masas características seleccionadas para cada elemento, se reflejan en la Tabla 2.4 y la Tabla 2.5 respectivamente. La determinación de los límites de detección y cuantificación se efectuó tras analizar diez veces las muestras de los blancos correspondientes. En algunos casos, tanto muestras como

patrones, tuvieron que diluirse para ser compatibles con los requisitos necesarios para poder ser analizados mediante esta técnica.

Tabla 2.5. Sumario de masas empleadas e interferencias poliatómicas e isobáricas observadas.

Elemento	Isótopo	Interferencias Isobáricas	Interferencias poliatómicas	Usos/Observaciones	
Al	27				
Sc	45		$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{OH}$	Patrón Interno	
Cr	50	^{50}Ti , ^{50}V			
	52		$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$, $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}$	Con materia orgánica, (CCT)	
	53		$^{36}\text{Ar}^{17}\text{O}$		
Ni	60		$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$	Emplear interfase Xi	
	62				
Cu	63		$^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}$	En medio salino, (CCT)	
	65				
Zn	64	^{64}Ni			
	66				
	68		$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^{14}\text{N}$		
As	75		$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$	Con cloruros, (CCT)	
Y	89			Patrón Interno	
Rh	103		$^{40}\text{Ar}^{63}\text{Cu}^+$	Patrón Interno	
Cd	111		$^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$		
In	115	^{115}Sn		Patrón Interno	
Au	197		$^{181}\text{Ta}^{16}\text{O}^+$	Limpieza de Hg	
Hg	200				Efecto memoria
	202				
Tl	203				Patrón Interno
Pb	205				
	206		$^{190}\text{Pt}^{16}\text{O}^+$		
	207		$^{191}\text{Ir}^{16}\text{O}^+$		
	208		$^{192}\text{Pt}^{16}\text{O}^+$		
Bi	209		$^{193}\text{Ir}^{16}\text{O}^+$	Patrón Interno, efecto memoria	

2.4.1.3. FLUORESCENCIA DE RAYOS X

La técnica de fluorescencia de Rayos X fue utilizada, a lo largo del presente estudio, para la caracterización de diversas matrices, tanto de CRMs como de muestras reales, con el fin de determinar los componentes mayoritarios, tales como SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , TiO_2 , MnO , K_2O , Na_2O o P_2O_5 .

Para las medidas de fluorescencia de Rayos X, se han empleado dos espectrómetros de rayos X. El equipo Philips PW 2400, equipado con una fuente de excitación de ánodo de Rh, emplea los cristales analizadores denominados PET, GE, LiF 200, y PX1 para separar la radiación de fluorescencia en el espectrómetro, dependiendo de la longitud de onda requerida. El otro equipo, el Siemens SRS 300, emplea la misma fuente de excitación y cristales analizadores, a los que hay que añadir el OVO-55. El cristal de LiF es empleado para el análisis de elementos como Cr, Ni, Cu, o Pb, empleando un

colimador de 15°. El cristal de pentaeritrol (PET) se emplea para el análisis de elementos mayoritarios desde el Al hasta el Ca, mientras que el OVO-55, se emplea también para la determinación de elementos mayoritarios pero desde el C hasta el Mg. Como detectores pueden emplearse el detector de contador de flujo, para detección de la radiación de rayos X de longitudes de onda largas (desde los 12 KeV ($\text{BrK}\alpha$) hasta los 0,3 KeV ($\text{CK}\alpha$)). El otro detector, es el de contador de centelleo para la detección de longitudes de onda más cortas no detectables con el sistema anterior. La fuente empleada para las determinaciones fue un ánodo de Rh con una ventana de Be de 125 micrómetros de espesor empleando 60 s como tiempo de medida.

2.4.1.3.1. PARÁMETROS INSTRUMENTALES

La calibración se efectúa mediante una recta de calibración construida empleando 56 muestras geológicas de referencia internacional en perla para el Phillips PW 2400, mientras que en el Siemens SRS 300 la recta de calibrado emplea 30 muestras geológicas de referencia internacional. Dichos patrones se preparan de forma análoga a como se preparan las muestras mediante la fusión alcalina con tetraborato de litio. Para ello, es necesaria una previa homogeneización del fundente y la muestra seca y con tamaño de partícula inferior a 100 micras.²⁶ Se añade ioduro de litio como factor tensioactivo y la mezcla homogeneizada se funde a 1150-1310 C, empleando un horno de inducción por radiofrecuencia para obtener perlas de 30 mm de diámetro.

Tabla 2.6. Parámetros instrumentales de medida por fluorescencia de rayos-X

Elemento	Rango ^a	Línea	Colimador	Cristal analizador	Ángulo medida	Kv	mA	Detector ^b
Al ₂ O ₃	0.15-59.20	K $\alpha_{1,2}$	0.70	PET	145.1195	40	70	FC
P ₂ O ₅	0.01-15.70	K $\alpha_{1,2}$	0.70	GE/PET	141.0351	40	70	FC
K ₂ O	0.05-12.81	K $\alpha_{1,2}$	0.30	LIF200/PET	136.6627	40	70	FC
CaO	0.04-49.00	K $\alpha_{1,2}$	0.30	LIF200	113.0734	40	70	FC
SiO ₂	1.13-90.40	K $\alpha_{1,2}$	0.70	PET	109.2089	40	70	FC
TiO ₂	0.01-2.71	K $\alpha_{1,2}$	0.30	LIF200	86.1294	40	70	FC
MnO	0.01-0.35	K $\alpha_{1,2}$	0.30	LIF200	62.9680	50	50	FC+SC
NaO	0.5-10.59	K $\alpha_{1,2}$	0.70	PX1/OVO-55	27.01	40	75	FC
Fe ₂ O ₃	0.07-25.65	K $\alpha_{1,2}$	0.30	LIF200/PET	57.5133	60	40	FC/SC
MgO	0.12-43.51	K $\alpha_{1,2}$	0.70	PX1/OVO-55	22.3635	40	75	FC

^a Resultados expresados como % en peso.

^b FC: Contador de Flujo. SC: Contador de Centelleo

Para evitar contaminación cruzada de las muestras, se realizan tres perlas por muestra, de las cuales, la primera se desecha al emplearse como limpieza y acondicionamiento del crisol. De este modo, los resultados proceden de la medida por triplicado por alícuota de muestra, tanto en el caso de los patrones como de las muestras desconocidas. En la Tabla 2.6 se encuentran recopilados los

principales parámetros instrumentales empleados en la determinación de la composición mayoritaria de elementos inorgánicos en las matrices de suelos y sedimentos que se estudiarán en el presente trabajo de investigación.

2.4.2. INSTRUMENTACIÓN ANALÍTICA PARA EL TRATAMIENTO DE MUESTRAS

Adicionalmente a la instrumentación analítica empleada para llevar a cabo las determinaciones de los analitos, ha sido necesaria otro tipo de instrumentación para llevar a cabo tanto las extracciones simples como las extracciones secuenciales o las digestiones, implicando fundamentalmente el empleo de hornos microondas y de sondas y baños de ultrasonidos.

En el caso del microondas analítico, son muy diversos los campos²⁷⁻³⁴ en los que el microondas está gozando de una creciente aceptación en los últimos años, así la digestión de muestras para análisis elementales, extracción con disolventes, el secado de muestras, medidas de humedad, desorción y adsorción de analitos, procesos de clean-up de muestras, reacciones cromogénicas, especiación, y hasta la nebulización de muestras han sido objeto de tratamiento con microondas. El funcionamiento no difiere en gran parte del de un microondas doméstico.^{35,36} Las principales diferencias se centran en materia de seguridad y protección, ya que el interior de los microondas analíticos, se encuentra recubierto de teflón u otro material inerte y resistente al ataque químico. También poseen una extracción controlada y constante de los posibles gases ácidos concentrados que puedan liberarse, evitando así, el ataque de estos sobre el interior del aparato y la liberación al exterior. Asimismo, disponen de un control de la presión y la temperatura que se genera en los recipientes cerrados en los que se llevan a cabo las digestiones. La utilización de los microondas y los contenedores cerrados presenta una serie de ventajas asociadas como por ejemplo,

-  Alta temperatura de las soluciones ácidas que implican ventajas cinéticas.
-  Alta presión que no afecta ni a la velocidad de reacción ni a la capacidad de los reactivos.
-  Bastantes ácidos muestran capacidades de oxidación superior a elevadas temperaturas.
-  Blanco reducido debido a que la reacción se lleva a cabo en contenedor cerrado y controlado.
-  Cantidades estequiométricas de ácido utilizado
-  El material de los contenedores evita la contaminación y es apto para el análisis de elementos traza.

El principal inconveniente de llevar a cabo los procesos de digestión con contenedores cerrados es que se limita el tamaño de la muestra a analizar a un máximo de 2 gramos. Este hecho puede ser un problema dependiendo de la contaminación de la muestra y de la técnica de análisis instrumental que posteriormente se utilice, especialmente en caso de determinar elementos presentes a niveles de ultratrazo en muestras complejas. Por otra parte, su coste de adquisición es bastante superior al de un microondas doméstico.

Otra estrategia para el tratamiento,³⁷ extracción³⁸ y disolución³⁹ de muestras, se basa en el empleo de la energía de ultrasonidos. El efecto químico⁴⁰ de esta energía se induce a través de dos tipos de cavitaciones (microburbujas en el seno del líquido) la estable y la transitoria, las cuales pueden verse afectadas por,

-  La frecuencia de los ultrasonidos.
-  La viscosidad del disolvente.
-  La tensión superficial.
-  La presión de vapor del disolvente.
-  La temperatura.
-  El tamaño de la burbuja de gas.
-  La presión externa.
-  La intensidad de los ultrasonidos.

La aplicación de las ondas ultrasónicas puede llevarse a cabo mediante sistemas de baño o sondas que presentan una serie de ventajas e inconvenientes. En el caso del baño, las ventajas se centran en la posibilidad de tratar varias muestras simultáneamente o cantidades más elevadas de muestra a expensas de la localización del punto donde el efecto sonoquímico sea mayor, un control de la temperatura del baño y una potencia suficiente para generar la cavitación en todo el recipiente. El empleo de sondas presenta más ventajas que los baños ya que la aplicación de la energía es más focalizada proporcionando una potencia 100 veces superior a la del baño. Esto supone una mayor eficiencia y una reducción en el tiempo de tratamiento de muestra.⁴¹ No obstante, se produce un calentamiento superior de las muestras que puede inducir su degradación. Por otra parte, el número de muestras que pueden tratarse es más reducido en comparación con el baño.

2.4.2.1. MICROONDAS

Para las digestiones, se ha empleado un microondas analítico CEM Mars 5 que incorpora una serie de ventajas como la agitación magnética individualizada para cada contenedor de digestión, un sensor de temperatura de 0-250 C, un sensor de presión 0-250 psi y un sensor de vapores orgánicos. Emplea un magnetrón de 24.55 MHz para la generación de microondas, pudiendo suministrar potencias variables entre 300 y 1200W. El rotor giratorio con capacidad para colocar 12 contenedores de PFA, oscila 355° en cada ciclo. Dichos contenedores fabricados en PFA (perfluoroalkoxi-compuestos), cuyas características se muestran en la Figura 2.3, son transparentes a las microondas y es donde se llevan a cabo las reacciones que conducen a la digestión de las muestras.

Estos contenedores son extremadamente resistentes e inertes químicamente, disponiendo de un sistema para la liberación de eventuales excesos de presión en el interior mediante la ruptura del disco o membrana de seguridad. Este sistema sirve para prevenir liberaciones bruscas de vapores o gases por sobrepresión que podrían dañar el equipo. Actualmente, el límite de presión que son capaces de aguantar estos dispositivos ha aumentado considerablemente, pasando de las 180 psi en los primeros vasos diseñados, hasta las 500 psi de los actuales. Estos vasos, normalmente tienen un volumen total de 45 a 120 ml y pueden conectarse a un sistema de control de la temperatura, la presión o ambos a la vez. Este mecanismo de control, sin embargo, únicamente se incorpora sobre un vaso de los que se disponen en el carrusel, el vaso control.

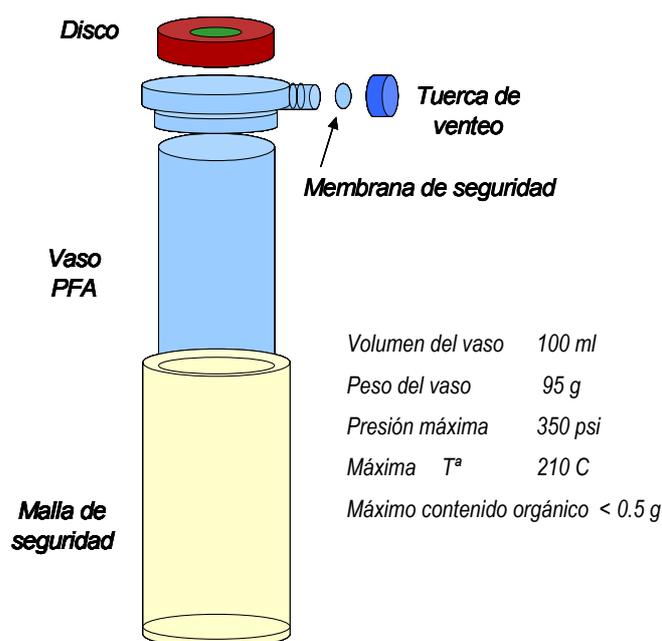


Figura 2.3. Esquema de los componentes de un vaso de reacción de PFA para microondas analítico.

Esto restringe el número o tipo de muestras que pueden tratarse, ya que solo podrán digerirse o extraerse, sistemas que contengan los mismos reactivos, mezclas de ácidos o matrices semejantes a la de la muestra dispuesta en el vaso control.

2.4.2.1.1. PARÁMETROS INSTRUMENTALES

En el caso del microondas analítico, para llevar a cabo la optimización del proceso de pseudodigestión, se llevó a cabo un diseño de experimentos compuesto centrado en las caras, con tres factores y tres niveles por factor, más tres puntos centrales. En total, el diseño conlleva un total de 17 experimentos, efectuando las digestiones de cada experimento por triplicado. Se utilizó una potencia de 300 W recomendada para el número de vasos empleados y una agitación magnética de nivel 2 (sobre 3), marcando una presión límite de 200 psi como control de seguridad. Dicha optimización se llevó a cabo empleando el CRM BCR 141R. Las variables a optimizar fueron el tiempo de mantenimiento de la máxima temperatura de digestión (de 0 a 15 minutos) la máxima temperatura de digestión a la que se mantiene la mezcla (de 150 a 200 C), una vez se ha llegado a dicha temperatura en un tiempo prudencialmente largo (5 min) y la relación volumen de mezcla disgestora:sólido, la cual varió entre 10 ml·g⁻¹ y 70 ml·g⁻¹.

2.4.2.2. ULTRASONIDOS

Los efectos sonoquímicos se han transmitido empleando dos sistemas de aplicación de ultrasonidos, las sondas y el baño de ultrasonidos. Mediante dichos instrumentos se han efectuado las extracciones en los CRMs, suelos y sedimentos contaminados.

2.4.2.2.1. BAÑO DE ULTRASONIDOS

Se trata de un baño convencional de ultrasonidos en el que no existe la posibilidad de controlar instrumentalmente, ni la temperatura, ni la amplitud de las ondas ultrasónicas. No obstante, el control de temperatura puede efectuarse manualmente mediante un termómetro. Dispone de un único transductor y puede controlarse el tiempo de aplicación de ultrasonidos. La localización del punto de máxima amplitud de las ondas ultrasónicas, el cual, con frecuencia se sitúa sobre el transductor/es del equipo,⁴⁰ se realizó empleando una lámina de papel de aluminio.

2.4.2.2.2. SONDA DE ULTRASONIDOS

En el caso de las sondas de ultrasonidos, se disponen de distintas sondas de diferente calibre que pueden ser acopladas al transductor, el cual, esta unido a un generador de 100 W de potencia nominal.

Las sondas a emplear dependerán del volumen de muestra a tratar. Se emplean sondas de Ti intercambiables, con diámetros variables (2-6 mm), en forma de cono exponencial y una longitud de onda de 26 cm para un sonido de 20 kHz. El equipo puede operar en modo continuo o en modo de pulsos.

2.4.2.3. PARÁMETROS INSTRUMENTALES

Utilizando el baño de ultrasonidos, el procedimiento operativo en las extracciones emplea la misma relación de extracción sólido:volumen que el SES convencional. Se evalúan distintos tiempos de extracción (15, 60 y 90 minutos) en diferentes posiciones, determinando el porcentaje de recuperación en cada etapa con respecto a los contenidos liberados por el procedimiento convencional.

En el caso de las extracciones con ultrasonidos y en base a experiencias previas llevadas a cabo por Pérez-Cid et al,⁴² el procedimiento operativo empleado en las extracciones utilizando sondas de ultrasonidos es el que se detalla en la Tabla 2.7, empleando la relación sólido:volumen propuesta en el SES convencional y las condiciones optimizadas de tiempo de sonicación, amplitud y modo de operación. Operativamente, la agitación durante 16 horas llevada a cabo en el procedimiento convencional de los SES en las diferentes etapas, se sustituye por la cavitación inducida por la sonda de ultrasonidos. No obstante, existe una modificación remarcable en la 3ª etapa del procedimiento empleando ultrasonidos mediante una sonda, dado que es necesaria una evaporación intermedia a 85 C en un baño de arena del extracto sonicado. El procedimiento general se basa en sumergir la sonda en los extractantes evitando el contacto de ésta con las paredes de los tubos de centrifuga, sonicando según las condiciones propuestas para cada etapa. Entre extracciones se procede a la limpieza de la sonda, sonicando durante 2 minutos en una solución de ácido nítrico al 5% (v/v).

Tabla 2.7. Condiciones experimentales empleadas en el tratamiento de muestras llevando a cabo las extracciones secuenciales mediante los distintos equipos de ultrasonidos.

Fracción	Condiciones	
	Extracción con sonda US	Extracción con baño US
Soluble en ácido	12 min 50% amplitud	15,60 y 90 min.
Reducible	9 min 50% amplitud	15,60 y 90 min.
Oxidable	Predigestion 1 hora	Predigestion 1 hora
	9 min 50% amplitud	15,60 y 90 min.
	Evaporación	Evaporación
	6 min 50% amplitud	15,60 y 90 min.

2.5. HERRAMIENTAS DE ANÁLISIS ESTADÍSTICO MULTIVARIABLE

Dentro de las investigaciones medioambientales asociadas al impacto de los metales como contaminantes, con frecuencia es necesario determinar múltiples parámetros, obteniendo datos

multivariantes. Si en vez de realizar una primera comparación entre muestras a través de parámetros individuales, se lleva a cabo la consideración simultánea de todos los parámetros determinados mediante lo que se conoce como métodos multivariantes de análisis, se obtiene una caracterización del efecto conjunto de las distintas variables y especialmente de las posibles relaciones entre ellas. Con dicho fin, las mencionadas herramientas serán empleadas en la presente memoria, siendo necesaria una discusión previa de los aspectos fundamentales de las dos técnicas estadísticas de análisis multivariante que se emplean en el presente trabajo, el análisis en componentes principales (PCA) y el análisis de conglomerados jerárquicos (HCA).

2.5.1. ANÁLISIS EN COMPONENTES PRINCIPALES

Con frecuencia, el reconocimiento de pautas y relaciones entre los diferentes parámetros (variables) que se miden para las diferentes muestras (objetos de la matriz de datos) al emplear el análisis multivariante, se ve dificultada por la gran cantidad de datos que se generan. Con el objetivo de reducir dicha dificultad, el PCA⁴³ busca la reducción de la dimensionalidad de la matriz de datos, con lo que se busca manifestar estructuras o agrupaciones en los objetos que no eran evidentes en los datos originales. De este modo el PCA, empleando un procedimiento matemático, transforma un número de variables posiblemente correlacionadas en un menor número de variables no correlacionadas llamadas componentes principales (PCs), sin pérdida significativa de información. Como paso previo a la descomposición de la matriz de datos originales es necesario realizar un autoescalado de los datos a varianza unidad de modo que todas las variables tengan las mismas influencias sobre el cálculo que de otra manera estaría dominado por las variables de mayor varianza.

De los diferentes algoritmos de cálculos empleados para la determinación de los componentes principales aquí se sigue el enfoque utilizando el algoritmo NIPALS (Nonlinear Iterative Partial Least Squares). A través de la Figura 2.4, puede observarse su funcionamiento empleando dos variables (x_1 e y_2), siendo análogo para k variables. En principio se busca la dirección espacial en que la variabilidad de los objetos es más importante. Esta búsqueda se efectúa rotando un vector P de dimensión k a través del origen, buscando la dirección en que las proyecciones de los objetos sobre él tengan la mayor variabilidad posible. En esta posición, el vector P es el primer componente principal (PC1, un vector que describe de la mejor manera posible la dirección principal de variabilidad de los objetos). Los cosenos directores de este vector respecto a las variables originales x_i se denominan cargas (loadings) y nos indican qué posición ocupa el PC1 en el espacio de k variables.

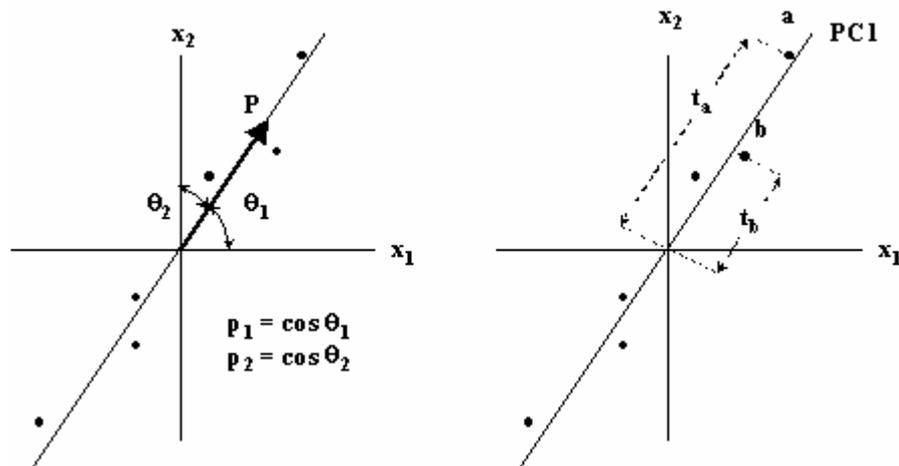


Figura 2.4. Descripción del funcionamiento del PCA, mostrando los loadings (p_i) y los scores (t_i)

Proyectando los objetos en el espacio de k dimensiones de las variables originales sobre este vector, se encuentra una nueva coordenada de los puntos respecto al vector PC1 (t_i). Estas nuevas coordenadas reciben el nombre de puntuaciones (scores). En un segundo paso se puede encontrar un segundo PC. Para conseguir que este segundo vector de loadings no este correlacionado con el primero, se hace rotar un segundo vector de loadings, ortogonal al primero, alrededor del origen hasta encontrar la dirección de máxima variabilidad de los objetos. Procediendo de esta manera se pueden encontrar un número de PCs igual al número de variables originales k .

De esta manera, se puede construir una matriz de scores (T) y una matriz de loadings (P^T), de manera que la matriz original $X = T \cdot P^T$. No obstante, es posible representar la matriz original con un número de PCs inferior al número de variables originales k . Esto es debido a que la variación sistemática de los datos está contenida en los primeros PCs, mientras que los últimos PCs sólo describen variaciones debidas a ruido o error aleatorio contenido en los datos (E). De este modo, la matriz de datos originales puede descomponerse en $X = T \cdot P^T + E$, obteniendo una visualización de los datos tratados en dos o tres dimensiones (2 o 3 PCs), conservando la información principal contenida en los datos originales. Con dicha descomposición, los objetos inicialmente representados en un espacio de k dimensiones, pueden representarse tras el PCA, en un espacio dimensional más reducido en que las nuevas variables se denominan componentes principales. Los cosenos directores de los nuevos ejes (PCs) respecto a los antiguos (variables originales) vienen dados por los valores de los loadings (P^T) que determinan el peso de las variables originales en cada PC. Las coordenadas de los objetos en el nuevo espacio descrito por los PCs vienen dadas por los scores (T). Adicionalmente, se consigue que el

conjunto de datos (X), que estaba descrito por variables correlacionadas, sea descrito por los PCs, variables no correlacionadas a las que se ha eliminado el ruido o variación aleatoria.

A menudo, el PCA se emplea con el objetivo de obtener gráficos representativos de los primeros componentes principales (con frecuencia los 2 o 3 primeros) a fin de vislumbrar correlaciones entre las variables, los objetos o ambos, tal y como se deduce de la representación expuesta en la Figura 2.5.

- Los gráficos de los scores son empleados para detectar o deducir información acerca de posibles relaciones entre los objetos, las cuales puedan sugerir ciertas agrupaciones.
- La representación de los loadings permiten deducir las correlaciones existentes entre las variables originales, así como entre éstas y los PCs extraídos. Fundamentalmente pueden distinguirse tres situaciones que comúnmente son:
 - Loadings a gran distancia del centroide (p.e. A y B) indican que dicha variable cede la mayor parte de su varianza al plano PC1-PC2, por tanto denotan una posible correlación con alguno de los PCs, cuyo grado dependerá del ángulo que formen con respecto a dichos componentes. A modo de ejemplo la variable D esta fuertemente correlacionada con el PC1.
 - Loadings en las proximidades del centroide (p.e. C) no ceden varianza a ningún componente, sino a otro componente o conjunto de componentes no representados.
 - Loadings que presentan ángulos reducidos (A y B) o próximos a 180° entre las variables originales (A y E) indican una fuerte correlación o anticorrelación entre ellas. Ángulos próximos a 90° (A y D) indican independencia entre las variables originales.
- La representación conjunta de los loadings y los scores permiten deducir información, entendida como posibles relaciones, entre los objetos y los grupos originados entre las variables originales. De este modo grupos de objetos alejados del origen en la dirección marcada por una o más variables originales indican que los objetos presentan valores altos de dichas variables (grupo 1-variable E). Por el contrario, si presentan una relación de ortogonalidad, (grupo 2-variables A, B y E) es porque dichas variables contienen aleatoriamente valores altos y bajos para esos objetos y por tanto no se encuentran asociados a ellas.

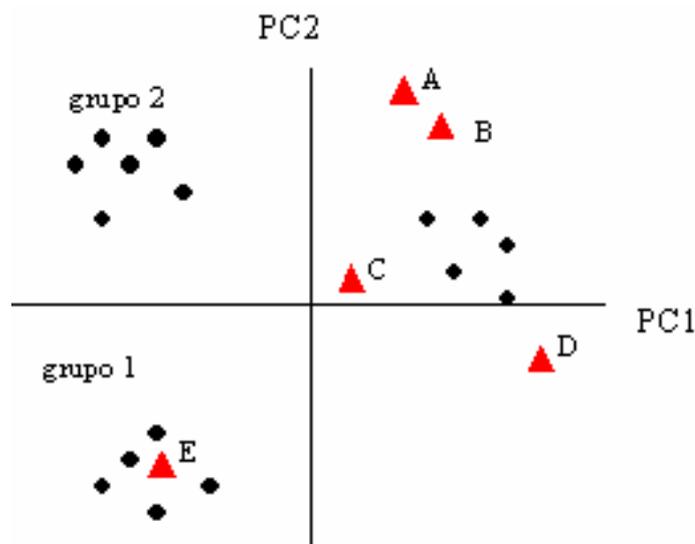


Figura 2.5. Diagrama doble de loadings (p_i) y scores (t_i) para el conjunto de PC1 y PC2.

2.5.2. ANÁLISIS DE CONGLOMERADOS JERÁRQUICOS

Esta herramienta quimiométrica consiste en una serie de técnicas de reconocimiento de pautas con el fin de diferenciar una serie de objetos en diversos grupos dependiendo de la similitud que presenten. De este modo, los objetos pertenecientes a un grupo serán más similares entre ellos que con respecto a los objetos pertenecientes a otros grupos. Estos métodos se pueden utilizar para identificar la existencia de estructuras grupales en series de datos a fin de verificar hipótesis de agrupamientos de datos o miembros de un grupo dentro de los datos.

El HCA busca objetos que se encuentren próximos en el espacio de variables. Al principio del proceso de agrupación, cada objeto forma un cluster individual que posteriormente va conglomerándose con aquellos objetos más cercanos en el espacio de las variables. Las distancias entre los conglomerados se comparan de nuevo y se combinan nuevamente aquellos conglomerados que se encuentren más próximos. Este proceso se repite hasta que todos los objetos quedan unidos perteneciendo a un solo conglomerado. Las sucesivas etapas de la agrupación se muestran sobre un gráfico denominada dendograma, ver Figura 2.6, donde el eje vertical connota la similitud o disimilaridad entre los objetos. La decisión del número de conglomerados significativos en la clasificación final queda al juicio del analista, a través de la selección del valor de similitud/disimilaridad que se considere más oportuno.

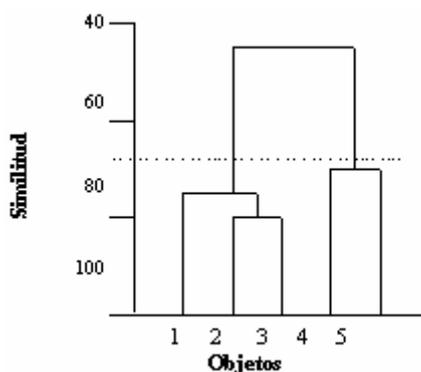


Figura 2.6. Representación gráfica de un dendograma.

2.6. HERRAMIENTAS GEOESTADÍSTICAS

Con el objetivo de identificar patrones de distribución espacial de los contaminantes, es necesario presentar los datos en forma de mapa. Dichos mapas de contaminación permiten apreciar inmediatamente los cambios en la magnitud de los contaminantes en el área estudiada, permitiendo la identificación de las áreas que constituyen el principal riesgo. El conocimiento de la distribución espacial de los contaminantes es esencial para el asesoramiento de riesgos en áreas contaminadas.⁴⁴

En principio, el coste económico de realizar mapas detallados resulta prohibitivo, dado el elevado número de puntos de muestreo que deben procesarse. Una alternativa viable se basa en un muestreo reducido, interpolando posteriormente los datos obtenidos del análisis para estimar la concentración de los contaminantes entre los puntos de muestreo. Esto se consigue a través de lo que se conoce como técnicas geoestadísticas⁴⁵. La geoestadística se basa en la teoría de variables regionalizadas,⁴⁵ aquellas que varían continuamente en el espacio y tienen alguna estructura en su variación.⁴⁵ Esto significa que las variables muestran alguna dependencia espacial, donde los valores en las proximidades de determinadas localizaciones son similares y distintos de otras más lejanas. Una de las partes importantes de los análisis geoestadísticos es la elaboración de los semivariogramas, los cuales relacionan la varianza entre dos puntos de muestreo y la distancia que los separa.⁴⁶ La función que comúnmente se emplea para la estimación de la semivarianza, en el caso de muestreos discretos es la que se expresa en la Ecuación 2.1, donde $Z(x_i)$ es el valor de la variable Z en la localización x_i y $N(h)$ es el número de pares de puntos de muestreo separados por la distancia h .

Ecuación 2.1

$$\gamma(h) = \frac{1}{2N(h)} \sum_{i=1}^{N(h)} [Z(x_i) - Z(x_i + h)]^2$$

Se trata de un modelo de dependencia espacial que permite la estimación de los valores de concentración en zonas no muestreadas empleando lo que se conoce como kriging.⁴⁷ Este es el nombre genérico de una familia de algoritmos de regresión por mínimos cuadrados. Este método de predicción espacial, ha sido diseñado para minimizar la estimación de la varianza y tiene la característica de proporcionar una medida de la incertidumbre asociada a las predicciones. De este modo, en conjunción con el análisis multivariable descrito anteriormente, la utilización de las herramientas geoestadísticas, permiten por una parte, la cuantificación y modelización de la correlación espacial entre los puntos de muestreo, así como la obtención de interpolaciones de los valores obtenidos y sus relaciones espaciales.⁴⁸ De este modo, la geoestadística se aplicará sobre el caso de Salsigne en busca de los suscitados mapas de distribución de los contaminantes en función de la movilidad de éstos, representada por los contenidos de los extractos del SM&T-SES.

2.7. PROCEDIMIENTOS DE EXTRACCIÓN QUÍMICA SELECTIVA

Con el objetivo de obtener la distribución de los distintos metales estudiados en los diferentes componentes en las muestras evaluadas en los estudios de la presente memoria, se han empleado distintos procedimientos o esquemas de extracción secuencial, cuyas características se detallan a continuación. Los datos así generados nos han permitido también evaluar los procesos de readsorción y redistribución y finalmente aplicar las técnicas quimiométricas y geoestadísticas descritas.

Dentro de los SES, fundamentalmente debe diferenciarse entre el BCR-SES y la posterior modificación del SM&T, así como las variantes aceleradas mediante la utilización de procedimientos monoetapa o por medio de ultrasonidos. En todos los casos se ha empleado 1 g de muestra (o cantidad equivalente para mantener la relación sólido:volumen en caso que se reduzca la cantidad pesada), con el objetivo de obtener los metales asociados a las diferentes fracciones presentes. Como paso previo a cualquier extracción es necesaria una rehomogeneización de la muestras, agitándolas durante al menos 2 minutos. Adicionalmente, una porción de 1 g de muestra debe secarse a 105 C durante 2-3 horas, hasta peso constante, para aplicar la corrección de peso seco a los resultados obtenidos. De forma esquemática las condiciones experimentales a partir de las que se obtienen dichas fracciones se resumen en la Figura 2.7 y Figura 2.8 detallándose a continuación el procedimiento.

2.7.1. SES DEL BCR Y DEL SM&T

Como consecuencia de la revisión del BCR-SES original, se desarrolló una nueva versión de dicho SES⁴⁹ al tener en cuenta efectos tales como la concentración y el pH de la solución extractante de la fracción reducible, las condiciones de separación de los extractos empleando diferentes velocidades de

centrifugación y el procedimiento de evaporación empleado para obtener la fracción oxidable.⁵⁰ Por otra parte, el cambio de nominación del procedimiento cabe recordar que procede del cambio de nominación del BCR por SM&T a partir de 1999. Los cambios en el procedimiento de extracción de cada fracción se reflejan en la descripción.

La validación que hemos realizado de los SES convencionales se llevó a cabo a partir de ocho alícuotas diferentes de los distintos CRMs. En el caso de los SES acelerados, la validación implicó el uso de cuatro alícuotas de los CRMs. Una vez validados, dichos SES se aplicaron por triplicado sobre muestras reales.

2.7.2. FRACCIÓN SOLUBLE EN ÁCIDO (F1)

La única diferencia existente entre el BCR-SES y el SM&T-SES se centra en la velocidad de centrifugación, tanto del extracto como del lavado del residuo. Tras efectuar la extracción de las cantidades reseñadas en los gráficos, agitando durante 16 horas a temperatura ambiente en un agitador rotatorio, se procede a la centrifugación y filtración para separar el extracto del residuo. La filtración es necesaria en este caso debido a las técnicas analíticas empleadas en la detección de los analitos de interés. Con ello se intenta reducir en la medida de lo posible, la obturación de los nebulizadores como consecuencia de posibles partículas en suspensión. Finalizada la filtración y si las muestras no se analizan de inmediato, éstas se conservan en frascos de polietileno/polipropileno herméticamente cerrados a 4 C en la nevera. El residuo generado se lava según el procedimiento mostrado en la Figura 2.7 y se elimina el sobrenadante, evitando posibles pérdidas del residuo, el cual, se empleará para determinar el contenido de metales asociados a las fracciones posteriores.

2.7.3. FRACCIÓN REDUCIBLE (F2)

En esta fracción, las diferencias entre ambos SES son notables, tanto en la concentración del reactivo extractante como en el pH de éste. No obstante, las condiciones físicas de extracción permanecen invariables en ambos métodos. Mientras que en el BCR-SES la extracción sobre el residuo generado en la etapa previa se efectúa a pH 2, empleando una solución de cloruro de hidroxilamonio 0,1 mol·L⁻¹, en el SM&T-SES, dicha extracción se realiza con cloruro de hidroxilamonio 0,5 mol·L⁻¹ a pH 1,5. Se agita, centrifuga, filtra, lava y conserva el extracto y el residuo de forma análoga a como sucede en la fracción soluble en ácido, lo que queda reflejado en la Figura 2.7.

2.7.4. FRACCIÓN OXIDABLE (F3)

No existen diferencias reseñables entre ambos SES en esta etapa, excepto la modificación de las velocidades de centrifugación, al igual que sucede en F1, y la reseña de la cantidad remanente de muestra al finalizar los procesos de evaporación del extractante empleado. Sobre el residuo de la etapa anterior, una vez disgregado mediante una ligera agitación, se adiciona la cantidad reseñada de peróxido de hidrógeno a temperatura ambiente, favoreciendo durante una hora, una predigestión con agitación puntual. Posteriormente, se digiere la mezcla generada en un baño de agua a 85 C con agitación puntual. Pasado este tiempo, se procede a una reducción de la cantidad de extractante por evaporación. Una etapa adicional de digestión a 85 C se lleva a cabo empleando una cantidad adicional de extractante durante una hora. Finalizado este periodo, se evapora hasta casi sequedad y se deja enfriar. Llegado a temperatura ambiente, el residuo se extrae con acetato de amonio durante 16 horas. Este reactivo se emplea para evitar posibles readsorciones. Finalizada la agitación, se sigue el procedimiento análogo al empleado en las etapas previas en términos de agitación, centrifugación, filtración lavado y conservación, tanto del residuo como del extracto.

2.7.5. FRACCIÓN RESIDUAL (F4). MÉTODO CONVENCIONAL

Dicha fracción no se considera en el protocolo original del BCR-SES y solo aparece como una etapa recomendada en el SM&T-SES. Dicha fracción, por el método convencional, puede evaluarse de dos modos. El primero, consiste en evaluar la diferencia entre la concentración pseudototal obtenida por el método convencional de reflujo ácido (ISO 11466)⁵¹ y la suma de las cantidades extraídas en las diferentes fracciones movilizables del SES. Según el protocolo, la muestra es digerida con una mezcla 3:1 de HCl y HNO₃ concentrados y una pequeña cantidad de agua para generar una suspensión, de forma que una vez cesada la efervescencia, se añade HNO₃ diluido y se deja reposar 16 horas a temperatura ambiente para que se produzca una oxidación lenta de la materia orgánica. Con posterioridad, se inicia un reflujo durante 2 horas, para posteriormente enfriar lentamente a temperatura ambiente. El contenido de la digestión se filtra o centrifuga y el residuo se lava y se recogen dichos lavados en el filtrado. En el segundo caso, el método ISO se aplica sobre el residuo generado en la tercera etapa de los SES, modificando las cantidades de reactivos a añadir para ajustar a la relación empleada en el método original. En este caso, la metodología puede ser empleada como un control de calidad interno para evaluar la eficiencia del procedimiento de extracción. Realizamos la validación digiriendo cuatro alícuotas distintas de los diferentes CRMs empleados para dicho propósito.

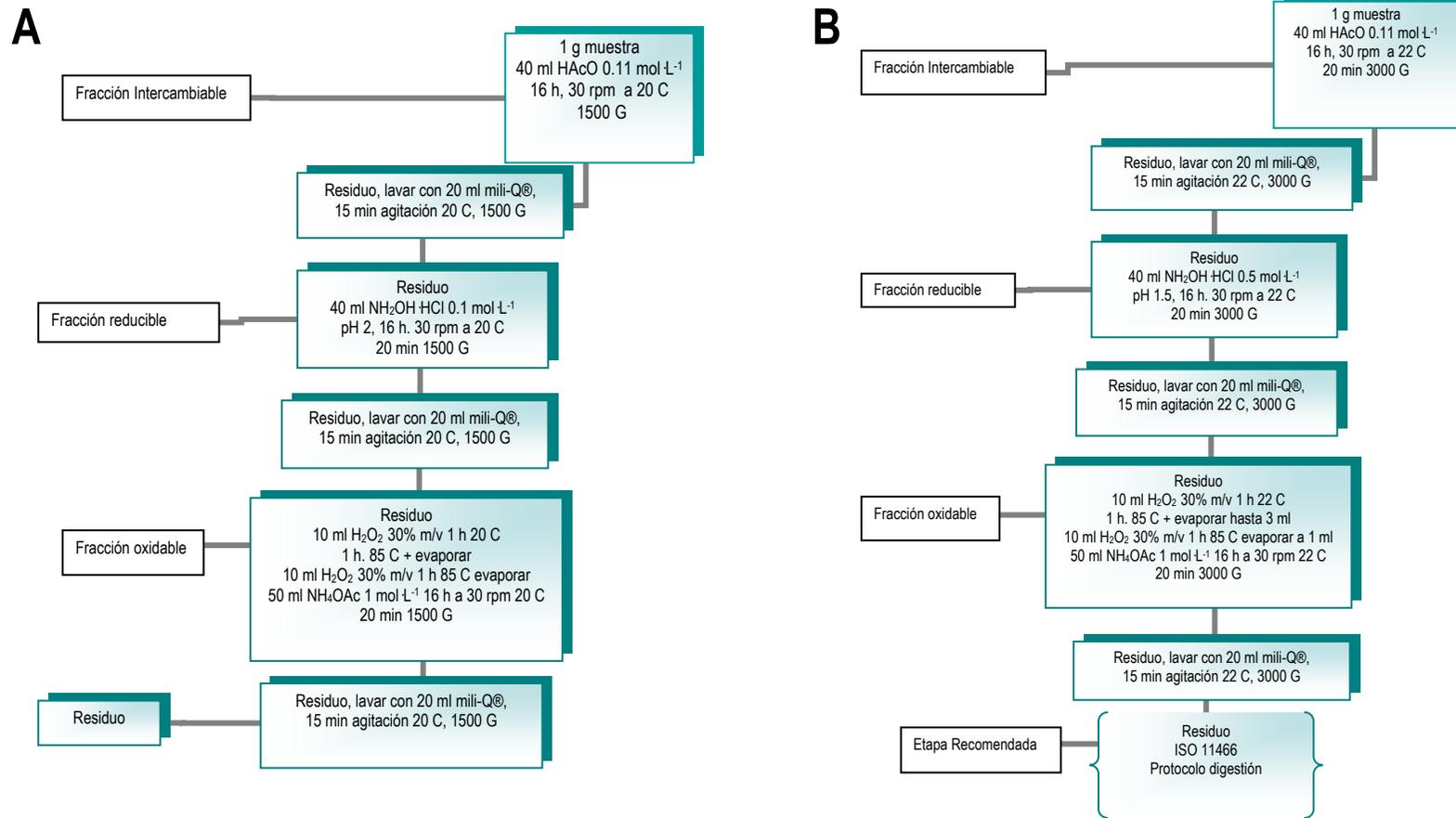


Figura 2.7. Sumario de condiciones experimentales correspondientes a los Esquemas de Extracción Secuencial del BCR (A) y del SM&T (B).

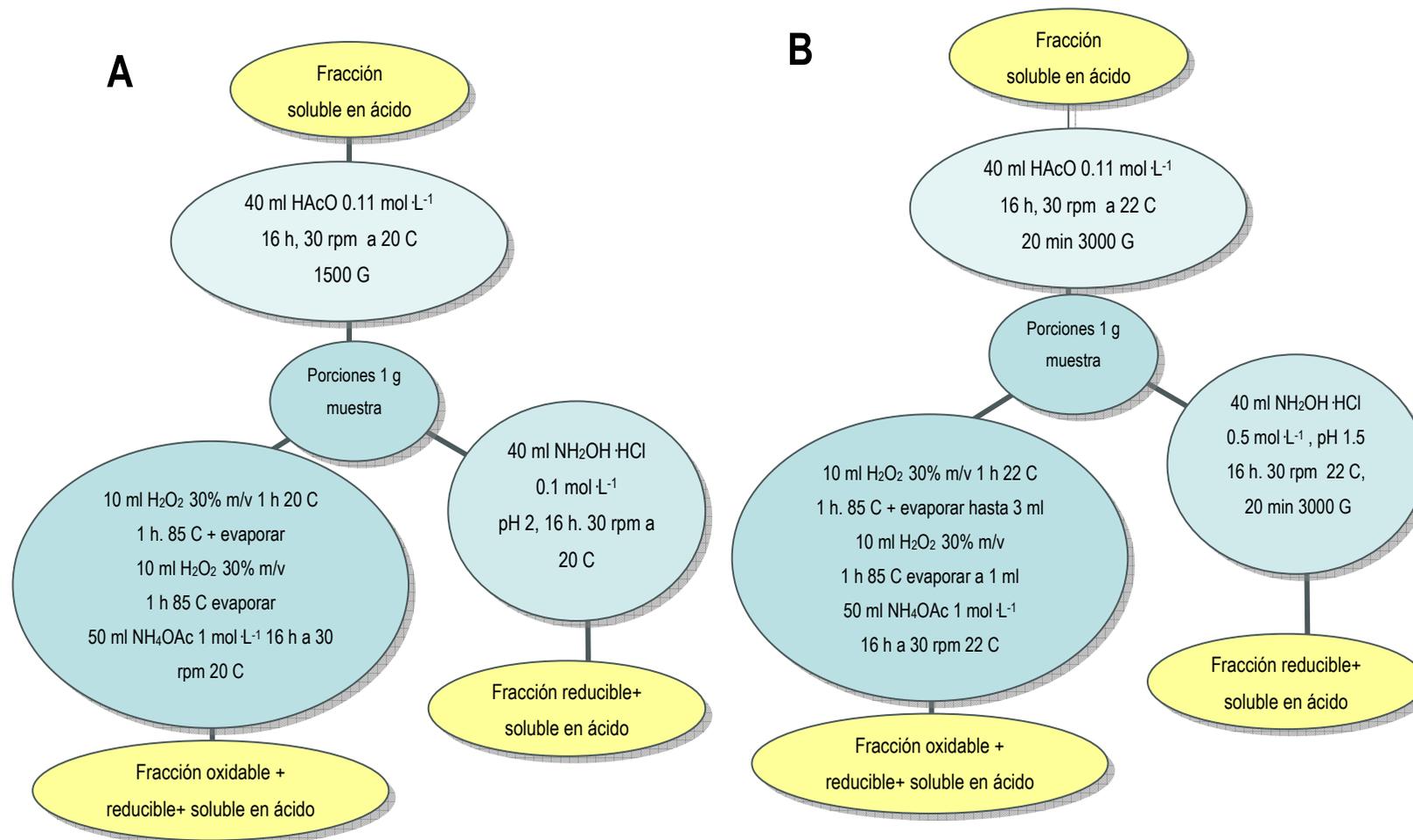


Figura 2.8. Sumario de condiciones experimentales correspondientes a los Esquemas de Extracción Secuencial Monoetapa del BCR (A) y del SM&T (B).

2.7.6. FRACCIÓN RESIDUAL (F4). MÉTODO ACELERADO POR MW

Como consecuencia de la laboriosidad del procedimiento convencional, así como la limitada simultaneidad del número de muestras a tratar para obtener el contenido pseudototal de los diferentes elementos estudiados, se desarrolló y optimizó, un método de pseudodigestión ácida acelerada por microondas, empleando dos CRMs. Una vez optimizado el método, se valida aplicándolo sobre cuatro alícuotas diferentes de los distintos CRMs empleados, el BCR 141 R y el BCR 601. Tras realizar la validación, dicho método se aplicará por triplicado sobre distintas porciones de diferentes muestras reales con un tamaño de partícula inferior a 100 μm . De este modo, en menos de 15 minutos, pueden tratarse simultáneamente 12 muestras. Para ello se empleó el Microondas Analítico, CEM Mars X y los reactores de PFA, optimizando diferentes variables como tiempo, temperatura y la relación sólido:mezcla digestora (basada en una mezcla de HCl, HNO₃ y H₂O miliQ®). La mezcla es introducida en los reactores de PFA y es sometida a diferentes programas de digestión. Después de esperar 30 minutos para el enfriamiento de los reactores, el contenido de éstos es diluido y filtrado convenientemente, empleando filtros MCE Millex®-GS de 0.22 μm . Las muestras y los blancos preparados de forma análoga, se almacenan en contenedores de polietileno a 4 C, si no se analizan inmediatamente.

2.7.7. METODOLOGÍA MONOETAPA

Dada la extensa duración de los SES y con el objetivo de acelerar su realización, se empleó la metodología de procesos monoetapa, siendo necesaria la validación de los mismos antes de su aplicación tanto sobre CRMs como sobre muestras reales, a fin de evaluar algunos de los inconvenientes de los SES, como son los fenómenos de readsorción y redistribución.

Esta metodología no implica ninguna modificación con respecto a los parámetros experimentales, reactivos y concentraciones empleadas en los SES convencionales, a excepción de la aplicación de las diferentes etapas de forma simultánea sobre diferentes porciones de la muestra a estudiar, tal y como se refleja en la Figura 2.8. Al igual que los SES acelerados por ultrasonidos, su validación implica la extracción de cuatro porciones de diferentes CRMs, concretamente el BCR 601 y el BCR 701.

2.7.8. EXTRACCIONES SIMPLES

A fin de evaluar distintos procedimientos de extracción sobre las muestras de sedimentos depositados sobre la calzada de la C-58 y comparar los resultados obtenidos con los derivados de la

correspondiente extracción secuencial, se llevarán a cabo 5 tipos distintos de extracciones simples, distinguiendo entre extractantes blandos, CaCl_2 y NaNO_3 , extractantes ácidos, HAcO y HCl y extractantes complejantes, EDTA.⁵² Mientras que para la validación de las extracciones simples se evaluaron seis porciones distintas del CRM BCR 483, las extracciones simples realizadas sobre muestras reales se llevaron a cabo por triplicado.

Existen una serie de parámetros operacionales claves comunes a todas las extracciones tales como,

-  Llevar a cabo extracciones de blancos.
-  Evitar la filtración para no contaminar en la medida de lo posible unos extractos de por si muy poco concentrados.
-  Efectuar correcciones con respecto a porciones separadas de 1 g de muestra secadas a 105 ± 2 C durante 2-3 horas hasta peso constante
-  Rehomogeneización previa a la extracción mediante agitación manual del contenedor durante 1 minuto.
-  Efectuar las extracciones en un ambiente y temperatura controlada, aproximadamente a 20 ± 2 C.

2.7.8.1. CaCl_2

Dicho extracto se obtiene tras agitar a 30 rpm. durante 3 horas un total de 10 gramos de muestra mezclados con 100 ml de CaCl_2 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ o relación equivalente. De dicha solución se decantan 60 ml del sobrenadante y se centrifuga a 3000 g, midiendo tanto la temperatura ambiente, como la del extracto antes y después de la extracción. Se debe medir el pH antes de la centrifugación y analizar de inmediato como consecuencia de la degradación del extracto y/o posibles precipitaciones o complejaciones de los metales en solución. En caso de requerir diluciones, estas se efectuarán con una solución de CaCl_2 acidificada con HNO_3 .

2.7.8.2. NaNO_3

La extracción se efectúa sobre 40 g de muestra con 100 ml de $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaNO_3 o relación equivalente, durante 2 horas a 120 rpm. Se centrifuga a 4000 g 10 minutos, se elimina el sobrenadante mediante una jeringa y se filtra la solución añadiendo 2 ml de HNO_3 concentrado para prevenir el crecimiento microbiano o degradación del extracto. Los extractos deben analizarse inmediatamente.

2.7.8.3. HAcO

Se emplean 200 ml de $0.43 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HAcO para extraer 5 g de muestra o relación equivalente. La solución extractante se prepara a partir de ácido acético glacial. La extracción se efectúa agitando durante 16 horas a 30 rpm. La solución obtenida se centrifuga a 3000 g, durante 10 minutos. Se separa el sobrenadante, filtrando la solución y se guardan los extractos a 4 C si no se analizan inmediatamente.

2.7.8.4. EDTA

La extracción se efectúa mezclando 5 g de muestra con 50 ml de $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA o relación equivalente. Se agita a 30 rpm durante 1 hora. La solución de EDTA se prepara como una solución de una sal amónica ajustando la solución a un pH final de 7.00 ± 0.05 empleando $\text{NH}_3 \text{ conc.}$. Análogamente a como sucede en la extracción con HAcO, se procede a centrifugar y filtrar el extracto como paso previo al análisis.

2.7.8.5. HCl

Mientras que el resto de extractantes disponen de protocolos de análisis en el caso del HCl, el protocolo deriva de la bibliografía.⁵³ Empleando 1 g de muestra, se realiza la extracción con 20 ml de $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl o relación equivalente. La extracción se realiza a 30 rpm durante 1 hora. Análogamente se centrifuga durante 10 min a 3000g, se filtra el sobrenadante y los extractos se almacenan a 4 C en la nevera si no se analizan de inmediato.

2.7.9. ESTIMACIÓN DE LA MOVILIDAD A LARGO PLAZO (MOB)

De los resultados obtenidos mediante las extracciones simples será posible determinar el parámetro conocido como la movilidad a largo plazo de interés en la evaluación del impacto de los metales como contaminantes. Concretamente, la movilidad se suele asociar a la fracción soluble en ácido, que a su vez, se relaciona con lo que se conoce como movilidad a largo plazo (MOB).⁵⁴ Ésta indica, de forma relativa, la cantidad de elementos traza que pueden ser movilizados del suelo, participando en procesos como la migración vertical a través de los horizontes del suelo o los procesos de transferencia suelo-planta. La Ecuación 2.2 es empleada para evaluar la movilidad a largo plazo (MOB), donde C_T es la concentración total de un elemento en el suelo o sedimento, f_{av} es la fracción disponible, K_d es el coeficiente de distribución de un elemento, ΔpH es el aumento de pH en el extracto después de extraer

con HAcO 0.43 M, f_{CH_3COOH} es la fracción desorbida con HAcO 0.43 M y f_{CaCl_2} es la fracción desorbida con $CaCl_2$ 0.01 M.

$$MOB = \frac{C_T \cdot f_{av}}{\Delta pH \cdot K_d} = \frac{C_T \cdot f_{CH_3COOH}}{\Delta pH \cdot (C_T - C_T \cdot f_{CaCl_2}) / (C_T \cdot f_{CaCl_2})} = \frac{C_T \cdot f_{CH_3COOH} \cdot f_{CaCl_2}}{\Delta pH (1 - f_{CaCl_2})} \quad \text{Ecuación 2.2}$$

Asimismo, esta disolución de $CaCl_2$ es utilizada como disolución sintética que intenta mimetizar la disolución del suelo al tener una fuerza iónica y composición semejante al de la disolución real del suelo. Mediante esta disolución sintética se evalúa la movilidad a corto plazo y por tanto la presencia de metales fácilmente desorbibles. Una vez normalizados con respecto a las concentraciones de los elementos contaminantes, es posible evaluar lo que se conoce como índice de movilidad.

Las concentraciones totales se determinan espectrofotométrica y espectrométricamente en los extractos obtenidos de la pseudodigestión de las muestras. La movilidad a largo plazo se estima a partir de la determinación de los elementos procedentes de la desorción obtenida en las extracciones simples con HAcO 0.43 mol·L⁻¹ y $CaCl_2$ 0.01 mol·L⁻¹. El coeficiente de distribución de un determinado elemento puede obtenerse a partir de la relación entre la concentración del elemento en la fase sólida (la concentración total - la concentración en la solución del suelo) y la concentración en la solución del suelo (extracto de $CaCl_2$ 0.01 M).

2.8. MUESTRAS ANALIZADAS

Dentro del presente trabajo de investigación pueden diferenciarse 3 tipos de muestras que han sido analizadas. Hablamos de CRMs representativos de diferentes matrices de origen geológico, entre los que puede diferenciarse, suelos, sedimentos o fangos de estaciones depuradoras con distintos niveles de contaminación por metales pesados. Otras muestras estudiadas son, suelos contaminados procedentes de un antiguo asentamiento minero en Salsigne (Francia) y sedimentos depositados junto a la calzada de la autopista C-58 (Terrassa-Barcelona).

Mientras que en este capítulo se proporciona una completa descripción de los CRMs empleados, la descripción tanto del asentamiento minero como de la autopista se realiza más detalladamente en los capítulos 4 y 5 respectivamente, indicándose en este capítulo el tratamiento a que se sometieron los diferentes tipos de muestras.

2.8.1. MATERIALES DE REFERENCIA CERTIFICADOS (CRMS)

Mediante la demostración indirecta de la trazabilidad de los métodos utilizados en el presente estudio, al analizar los CRMs que se listan a continuación, se validó la metodología analítica. Los materiales utilizados engloban sedimentos de lago (BCRs 601 y 701) suelos agrícolas y de pastoreo (SRMs 2709 y 2710), suelos calcáreos (BCR 141R), fangos de aguas residuales (BCR 483) y sedimentos de un área contaminada en las inmediaciones de una mina (M6). Dichos CRMs fueron suministrados por el BCR (Community Bureau of Reference); NIST (National Institute of Standards and Technology); Laboratorio para la Preparación de Materiales de Referencia, (Universidad de Barcelona). La información que se proporciona a continuación viene adjunta a cada envase de CRM proporcionado, haciendo referencia específica al número de producción, en aquellos CRMs que lo aportan. El contenido pseudototal de los elementos estudiados en los diferentes CRMs se muestra en la Tabla 2.8, mientras que los componentes mayoritarios se recogen en la Tabla 2.9.

-  **CRM 601, nº 72, 120, 125:** Sedimento de diferentes localizaciones del Lago Flumendosa, Italia recogidas en marzo de 1994. Secado al aire, molturado y tamizado para obtener un tamaño de partícula inferior a 90 µm. Presenta contenidos certificados de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn para el procedimiento de extracción secuencial del BCR y contenidos indicativos de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn para el procedimiento de extracción secuencial del SM&T así como contenidos certificados de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn para la determinación del contenido pseudototal siguiendo el método ISO 11466. Las técnicas analíticas utilizadas para la certificación de los contenidos de metales en los diferentes extractos y digestiones de este CRM fueron, FAAS, ETAAS, ICP-OES e ICP-MS.

-  **CRM 701, nº 81:** Sedimento de diferentes localizaciones del Lago Orta, Italia, reconocido como lugar con contaminación significativa. El material se encuentra molturado < 90 µm. Presenta contenidos certificados de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn para el procedimiento de extracción secuencial del SM&T, así como, contenidos certificados de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn para la determinación del contenido pseudototal siguiendo el método ISO 11466. Las técnicas analíticas utilizadas para la certificación de los contenidos de metales en los diferentes extractos y digestiones de este CRM fueron, FAAS, ETAAS, ICP-OES e ICP-MS.

-  **CRM 483, nº 102:** Suelo destinado al cultivo agrícola y abonado con fangos de aguas residuales procedentes de depuradoras. La zona de muestreo se encuentra en la granja de

Great Billings, Northampton, UK y el muestreo se realizó en 1991. Dicho suelo fue secado al aire, molturado y tamizado para obtener un tamaño de partícula inferior a 2 mm. Presenta contenidos certificados de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn para la extracción simple de EDTA y HAcO, así como valores de contenidos indicativos de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn para las extracciones simples con CaCl₂, y NaNO₃. Las técnicas analíticas utilizadas para la certificación de los contenidos de metales en los diferentes extractos y digestiones de este CRM fueron, FAAS, ETAAS, ICP-OES e ICP-MS.

-  **CRM 141R, nº 301:** Suelo calcáreo procedente de los primeros 10 cm. de la zona de Pellegrino, Italia. Molturado < a 90 µm. Presenta contenidos certificados de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn para la determinación del contenido pseudototal siguiendo el método ISO 11466. Las técnicas analíticas utilizadas para la certificación de los contenidos de metales en los diferentes extractos y digestiones de este CRM fueron, FAAS, ETAAS, ICP-OES, ICP-MS, INAA y XRF.

-  **NIST 2709:** Suelo procedente de los primeros 13 cm superficiales de campos destinados al cultivo agrícola en la zona del Valle de San Joaquín, California, USA. Secado al aire en horno a temperatura ambiente durante 3 días. Molturado y tamizado < 74 µm. Recogido en 1992. Presenta contenidos indicativos para la determinación del contenido pseudototal siguiendo los métodos EPA 3015,⁵⁵ 3051⁵⁶ y 3052. Las técnicas analíticas utilizadas para la certificación de los contenidos de metales en los diferentes extractos y digestiones de este SRM fueron, CVAAS, FAAS, ETAAS, ICP-OES, ICP-MS, INAA y XRF.

-  **NIST 2710:** Suelo procedente de los primeros 10 cm superficiales de una zona de pastoreo a lo largo de Silver Bow Creek, Butte, Montana, USA. El área se encuentra contaminada con Cu, Pb y Zn como consecuencia de los aportes de las fugas de las balsas de decantación de la planta procesadora de Anaconda. Secado al aire en horno a temperatura ambiente durante 3 días. Molturado y tamizado < 74 µm. Recogido en 1992. Presenta contenidos indicativos para la determinación del contenido pseudototal siguiendo los métodos EPA 3015, 3050 y 3051. Las técnicas analíticas utilizadas para la certificación de los contenidos de metales en los diferentes extractos y digestiones de este SRM fueron, CVAAS, FAAS, ETAAS, ICP-OES, ICP-MS, INAA y XRF.

 **M6, nº 12:** Suelo contaminado procedente de la zona de Alnazcollar. Principalmente contaminado con As y Zn. Molido < 90 μm . Recogido en 1999. Presenta contenidos indicativos para la determinación del contenido pseudototal siguiendo el método ISO 11466. Las técnicas analíticas utilizadas para la certificación de los contenidos de metales en los diferentes extractos y digestiones de este MR fueron, FAAS, ETAAS, ICP-OES, ICP-MS y XRF.

Tabla 2.8. Contenidos totales de metales pesados (mg kg^{-1}) de los diferentes CRMs empleados a lo largo de este estudio.

Elemento	BCR 601 ⁵⁷	BCR 701 ⁵⁸	BCR 483 ⁵²	BCR 141R ⁵⁹	NIST 2709 ⁶⁰	NIST 2710 ⁶¹	M6 ⁶²
Cd	11.5	11.7	36.4	14.6	0.38	21.8	12
Cr	112	272	3392	195	130	39	5.2
Cu	230	275	362	46.4	34.6	2950	336
Ni	78.8	103	63.8	103	88	14.3	35
Pb	288	143	501	57.2	18.9	5532	1853
Zn	833	454	987	283	106	6952	1793

Tabla 2.9. Composición de los distintos CRMs empleados a lo largo de este estudio.

Componente Mayoritario (%)	BCR 601	BCR 701	BCR 483	BCR 141R	NIST 2709	NIST 2710	M6
SiO ₂	48.8	59.4	52.6	51.1	63.6	62.1	49.5
Al ₂ O ₃	13.9	15.6	7.6	11.6	14.2	12.2	8.6
MgO	2.2	3.2	0.8	2.3	2.5	1.4	1.3
TiO ₂	0.8	0.7	0.8	0.6	0.6	0.5	0.6
Fe ₂ O ₃	7.3	6.4	5.1	4.0	5.0	4.8	12.9
P ₂ O ₅	0.9	0.5	2.9	0.4	0.10	0.2	0.16
K ₂ O	2.6	2.6	1.3	1.6	2.4	2.5	1.5
Materia Orgánica (%)	5	10	30	11	8	3	9

2.8.1.1. PRE-TRATAMIENTO Y CONSERVACIÓN DE LOS CRMs

El único tratamiento aplicado a los CRMs es la rehomogenización previa a su utilización a excepción del BCR 483. Para éste, fue necesaria una molidura y tamización adicional para reducir el tamaño de partícula original con el objetivo de mejorar la poca reproducibilidad de las extracciones, dado el tamaño de partícula inicial superior a 2000 μm .⁶³ Todos los CRMs se conservan en el frasco original, guardándose en nevera a 4 C o en desecador según recomendaciones del fabricante.

2.8.1.2. PRE-TRATAMIENTO Y CONSERVACIÓN DE LAS MUESTRAS DE SALSIGNE

Muestras compuestas de alrededor de 10 unidades individuales de 200 g fueron seleccionadas en cada punto de muestreo y mezcladas para proporcionar una única muestra representativa de la mayor

superficie posible en cada punto, obteniendo una media compuesta. Las muestras fueron obtenidas de los primeros cm superficiales de cada punto de muestreo, tras retirar los dos primeros cm de la cubierta vegetal del suelo en contacto con la atmósfera. Las muestras fueron recogidas en botes de polietileno/polipropileno y llevadas al laboratorio. Posteriormente, fueron secadas al aire en una campana extractora a temperatura ambiente, cuarteadas, molturadas y tamizadas para obtener un tamaño de partícula inferior a 100 μm en un mortero de tungsteno, que fue limpiado entre muestras para evitar una contaminación cruzada. Una vez preparadas, porciones representativas de 100-200 g de las muestras fueron almacenadas en bolsas de plástico selladas o botes de polietileno, almacenándose a 4 C en nevera para prevenir posibles cambios en la fraccionación de los metales a estudiar.

2.8.1.3. PRE-TRATAMIENTO Y CONSERVACIÓN DE LAS MUESTRAS DE LA AUTOPISTA C-58

Alrededor de 1 kg de muestra compuesta fue recogido en cada punto de muestreo durante el mes de agosto de 2003. En total fueron recogidas 13 muestras de sedimento y 3 muestras de nivel de fondo (background) del terreno en las proximidades de la autopista pero sin influencia directa de otras fuentes contaminantes. Dichas muestras estaban compuestas de 10 submuestras recogidas a distancias equidistantes de 1 metro en ambas direcciones a partir del punto de muestreo inicial. Las submuestras fueron obtenidas tras cepillar de manera gradual la superficie del arcén de la calzada con un cepillo suave de nylon, transfiriendo el barrido a un recogedor de plástico que se uso para transferir el contenido a botes codificados de polietileno y llevar dichas muestras al laboratorio. Las muestras fueron secadas al aire en una campana extractora durante 48 horas. Posteriormente fueron inicialmente tamizadas para eliminar todo tipo de residuos, piedras u otros materiales con un tamaño superior a 2 mm. Subsiguientemente, las muestras fueron homogeneizadas mediante un cuarteador y se obtuvo una muestra representativa final de aproximadamente 100 gramos de cada punto de muestreo. Dichas muestras fueron finalmente molturadas y tamizadas para obtener un tamaño de partícula inferior a 60 μm , conservándose en recipientes herméticos de polietileno hasta el momento de ser analizadas. Se procura utilizar en la medida de lo posible material de un solo uso, tanto para la recogida, como para el almacenamiento de las muestras. En caso contrario, el material implicado es limpiado para evitar la contaminación cruzada utilizando agua y jabón en una primera etapa, una posterior inmersión por un periodo de 48 horas en HNO_3 20 % (v/v) y un enjuague final con agua miliQ® y secado en estufa.

2.9. CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS

La caracterización de las muestras conlleva la evaluación de toda una serie de parámetros edafológicos⁶⁴ que conjuntamente con el contenido de los extractos del SES, permiten explicar los patrones de fraccionación de los distintos elementos en función de dichas características fisicoquímicas del suelo. Las determinaciones de los parámetros edafológicos tanto en muestras reales como en CRMs, se realizan por triplicado sobre diferentes porciones de muestra.

2.9.1. pH

Es necesario distinguir entre acidez activa y acidez potencial, siendo la suma de ambas, la acidez total del suelo. La acidez potencial o intercambiable sirve para estimar los efectos prácticos de la utilización de fertilizantes en las reacciones del suelo. La medida se efectúa en una solución salina, de forma que el pH tiende a disminuir a medida que el contenido de sales de la solución aumenta. Esto es debido a que se está produciendo un desplazamiento de los H^+ y Al^{3+} de las superficies cargadas del suelo por parte de los iones de la sal. Mediante éste parámetro, pueden clasificarse los suelos en función del pH, tal y como se muestra en la Tabla 2.10.

Tabla 2.10 Clasificación de los suelos en función de su acidez.

pH	ACIDEZ	CARACTERÍSTICAS
2-4	Suelos con acidez extrema	Oxidación de sulfuros a ácido sulfúrico
4-5,5	Suelos muy ácidos	Aluminio libre
5,5-6,5	Suelos con acidez moderada	Ácidos orgánicos, climas húmedos
6,5-7,5	Suelos neutros	Complejo de cambio casi saturado
7,5-8,5	Suelos carbonatados	Dominio de Ca^{2+} y Mg^{2+}
8,5-9,5	Suelos sódicos	Dominio de Na^+

La determinación del valor del pH de las muestras de suelos,⁶⁵ es decir la acidez activa, se efectúa mediante la medida directa del pH de una mezcla 1:2,5 suelo:agua que ha sido agitada durante al menos 30 min. Para la medida de la acidez potencial, ésta se efectúa potenciométricamente en una mezcla suelo:KCl 0,1 N 1:2,5 que ha sido agitada durante 30 min.

2.9.2. CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA

La resistencia eléctrica de las soluciones disminuye cuando aumenta el contenido de sales solubles, y por tanto la conductancia, aumenta. Conociendo la dependencia existente entre la conductividad y la temperatura, las medidas deben efectuarse controlando la temperatura para posteriormente llevar a

cabo la correspondiente corrección. Por otro lado, existe una relación entre la conductividad y los sólidos disueltos totales, siendo k la conductividad de la solución y 64 el factor que relaciona la conductividad con los sólidos disueltos totales⁶⁶ según describe la Ecuación 2.2.

$$TDS = k \cdot 64 \quad \text{Ecuación 2.3}$$

Para conocer la conductividad eléctrica^{65,67} del suelo, se utilizó el típico conductímetro. Se realizaron las medidas del extracto filtrado de una solución suelo:agua 1:10 que fue agitada mecánicamente durante 2 horas. Generalmente, el límite de detección es de 0.002 dS/m. Los resultados obtenidos son comparados con los tabulados por la legislación, con lo que se obtiene una idea del efecto de la salinidad en el suelo en función del nivel de conductividad eléctrica que presentan, tal y como se muestra en la Tabla 2.11

Tabla 2.11. Clasificación del tipo de suelo en función del contenido de sales disueltas, expresado como conductividad.

dS m ⁻¹ (25 C)	TIPO SUELO	EFEECTO
< 0.40	No salino	Despreciable, buen crecimiento
0.40 – 0.80	Ligeramente salino	Buen crecimiento, excepto en caso de sequía prolongada, las sales suben a la superficie dañando a las plantas
0.81 – 1.20	Moderadamente salino	Solo crecen las plantas tolerantes a las sales
1.21 – 1.60	Salino	
1.61 – 3.20	Bastante salino	Muy pocas plantas sobreviven, necesaria la intervención para recuperar la zona.
> 3.20	Muy salino	

2.9.3. CARBONATOS

La medida del porcentaje de CaCO₃ en un suelo o sedimento se fundamenta en la determinación gasométrica de CO₂. Al atacar una cantidad de muestra con un volumen de HCl, se produce un volumen de CO₂, de acuerdo con la reacción,



Este volumen gaseoso de CO₂ producido, se compara con el volumen de CO₂ producido al atacar otra muestra de concentración conocida de CaCO₃, con la misma cantidad de HCl y a igual temperatura y presión atmosférica. La forma de efectuar la determinación del contenido de carbonatos⁶⁸ se basa en el

método del calcímetro de Bernard, fundamentado en la ecuación de gases, donde P =presión, V =volumen, M =masa y T =temperatura absoluta.

$$\left(\frac{P \cdot V}{M \cdot T} \right) = \left(\frac{P' \cdot V'}{M' \cdot T'} \right) \text{ Ecuación 2.4}$$

Alternativamente, puede determinarse el contenido de carbonatos al disolver la muestra en un exceso de ácido clorhídrico, el cual a su vez, es valorado empleando hidróxido sódico estandarizado con una detección del punto final empleando un pHmetro. Este método también es conocido como de Piper.⁶⁴ No solo se disuelve calcita, sino que también otros carbonatos por lo que el resultado final proporciona el % de carbonatos en equivalentes de carbonato de calcio.

2.9.4. MATERIA ORGÁNICA

La determinación de la materia orgánica presente en los suelos se realizó gravimétricamente.⁶⁵ Se determinó la diferencia de peso del crisol que contenía la muestra (aprox. 1-3 g), después de introducirla en la mufla durante 4 h a 500 C para descomponer la materia orgánica. El contenido de materia orgánica se expresa como tanto por ciento con respecto al peso de muestra seca.

BIBLIOGRAFÍA

- ¹ Skoog, D.A, Leary, J.J., 1994. *Análisis Instrumental*. Ed. McGraw-Hill, Madrid, España.
- ² Thompson, N., Walsh, J.N., 1989. *Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectroscopy*. Chapman & Hill Blackbie. Glasgow, UK.
- ³ Montaser, A., Golightly, D.W., 1987. *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectroscopy*. VCH Publishers. New York, USA.
- ⁴ Varma, A., 1990. *CRC Handbook of Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy*. CRC Press. Boca Raton, Florida, USA.
- ⁵ Olesik, J. W., 1991. *Anal. Chem.* 63, 12.
- ⁶ Moore, G.L., 1989. *Introduction to Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy*, Elsevier Analytical Spectroscopy Library. Vol 3. Holland.
- ⁷ Ebdon, L., Evans, E.H., Fisher, A.S., Hill, S.J., 1998. *An Introduction to Analytical Atomic Spectroscopy*. Wiley & Sons, New York, USA.
- ⁸ Olesik, J.W., 1996. *Anal. Chem.* 68, 469A.
- ⁹ Montaser, A., 1998. *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. Ed. Wiley-VCH Inc. New York, USA.
- ¹⁰ Holland, G., Tanner, S.T., 1999. *Plasma Source Mass Spectrometry. New Developments and Applications*. The Royal Society of Chemistry. London. UK.
- ¹¹ Rubinson, K.A., Rubinson, J.F., 2001. *Análisis Instrumental*. Ed. Prentice Hall. Madrid, España.
- ¹² Melo, V.F., Schaefer, C.E.G.R., Novais, R.F., Singh, B., Fontes, M.P.F., 2002. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 33, 2203.
- ¹³ Tertian, R., Claisse, F., 1982. *Principles of Quantitative X-ray Fluorescence Analysis*, Heyden, London, UK.
- ¹⁴ Boumans P.W.J.M., 1987. *Inductively Coupled Plasmas In Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy. Part I: Methodology and Performance*. Ed. John Wiley & Sons. New York, USA.
- ¹⁵ Vandecasteele, C., Block, C.B., 1994. *Modern Methods for Trace Element Determination*. John Wiley & Sons Ltd. Chichester, UK.
- ¹⁶ Spectro application notes. [En línea] <http://www.spectro.com/pages/e/p2005.htm> [6 septiembre 2004].
- ¹⁷ Manual ARL3410 Minitorch®. 1989. Plasma Vision V 1.0., ARL, Valencia, CA, USA.
- ¹⁸ Manual Intrepid II XLS, 2001. TEVA™ ICP Software User's Manual. ThermoElemental, Franklyn, MA, USA.
- ¹⁹ Manual Perkin Elmer OPTIMA 4000 SERIES, Perkin Elmer Instruments LLC, USA.

-
- 20 Método US EPA 6010C. [En línea] <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/> [7 abril 2004].
- 21 Manual VG PQ Excell Training Manual, 1998. ThermoOptek, Windsford, UK.
- 22 Marin, B., Valladon, M., Polve, M., Monaco, A., 1997. *Anal. Chim. Acta* 342, 91.
- 23 Vanhaecke, F., Banco, H., Dams, R., Vandecasteele, C., 1992. *Talanta* 39, 737.
- 24 Método US.EPA 200.8. [En línea] <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/> [7 abril 2004].
- 25 Método US.EPA 6020A. [En línea] <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/> [7 abril 2004].
- 26 Feret, F., Jenkins, R., 1998. *A Practical Guide for the Preparation of Specimens for X-ray Fluorescence and X-ray Diffraction Analysis.*, Ed. V. E. Buhrke, R. Jenkins and D. K. Smith, Wiley. New York, USA.
- 27 Nadkarni, R.A., 1984. *Anal. Chem.* 56, 2233.
- 28 Kingston, H.M., Jassie, L.B., 1998. *Introduction to Microwave Sample Preparation. Theory and Practice.* Ed. American Chemical Society. Washington, USA.
- 29 Bentinelli, M., Beone, G. M., Spezia, S., Baffi, C., 2000. *Anal. Chim. Acta* 424, 289.
- 30 McGrath, D., 1998. *Talanta* 46, 439.
- 31 Quevauviller, Ph., Imbert, J. L., 1993. *Mikrochimica Acta* 112, 147.
- 32 Smith, E. F., Arsenault, A. E., 1996. *Talanta* 43, 1207.
- 33 Bentinelli, M., Baroni, U., Pastorelli, N., 1989. *Anal. Chim. Acta* 225, 159
- 34 Jin, Q., Liang, F., Zhang, H., Zhao, L., Huan, Y., Song, D., 1999. *Trend Anal. Chem.* 18(7), 479.
- 35 Zlotorzynski, A., 1995. *Crit. Rev. Anal. Chem.* 25(1), 43.
- 36 Fernández, P., Martín-Esteban, A., Pérez-Conde, C., Vidal, M., 2002. *Toma y Tratamiento de Muestras.* Ed. Síntesis. Madrid, España.
- 37 Ashley, K., 1998. *Trends Anal. Chem.* 17, 366.
- 38 Capelo, J.L., Lavilla, I., Bendicho, C., 1998. *J. Anal. At. Spectro.* 13, 1285.
- 39 Luque de Castro, M.D., Da Silva, M.P., 1997. *Trends Anal. Chem.* 16, 16.
- 40 Bendicho, C., Lavilla, I., 2002. *Ultrasound Extraction, Encyclopaedia of Separation Science.* Eds., Wilson, I.D., Adlard, E.R., Cooke, M., Poole, C.F., Academic Press. London, UK.
- 41 Lindley, J., Mason, T.J., 1987. *Che. Soc. Rev.* 16, 275.
- 42 Cid, P.B., 1998. *Tesis Doctoral. Especiación de metales pesados en muestras medioambientales mediante métodos acelerados de extracción química selectiva.* Universidad de Vigo, España.
- 43 Wold, S., Eseben, K., Geladi, P. 1987, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems.* 2, 37.
- 44 Juang, K.W., Lee, D.Y., 1998. *Environ. Sci. Technol.* 32, 2487.
- 45 Markus, J., McBratney, A.B., 2001. *Environ. Intern.* 27, 399.

-
- ⁴⁶ McBratney, A.B., Webster, R., 1986. *J. Soil Sci.* 37, 617.
- ⁴⁷ Stein, A., 1994. *Geoderma* 62, 199.
- ⁴⁸ Critto, A., Carlon, C., Marcomini, A., 2003. *Environ. Pollut.* 122, 235.
- ⁴⁹ The certification of the EDTA extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Ni, Pb and Zn in sediment following a three-step sequential extraction procedure CRM 601. European Commission BCR Information Reference Materials, Luxembourg, EUR, 1997.
- ⁵⁰ Sahuquillo, A., López-Sánchez, J.F., Rubio, R., Rauret, G., Thomas, R.P., Davidson, C.M., Ure, A.M., 1999. *Anal Chim. Acta* 382, 317
- ⁵¹ ISO 11466. 1995. Soil quality. Extraction of trace elements soluble in *aqua regia*. International Organization for Standardization.
- ⁵² The certification of the EDTA and acetic acid extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in sewage sludge amended soils, CRMs 483 and 484. European Commission BCR Information Reference Materials. Luxembourg, EUR, 1995.
- ⁵³ Agemian, H., Chau, A.S.Y., 1976, *Analyst* 101, 761.
- ⁵⁴ Vidal, M., López-Sánchez, J.F., Sastre, J., Jiménez, G., Dagnac, T., Rubio, R., Rauret, G., 1999. *Sci. Total Environ.* 242, 131.
- ⁵⁵ Método US EPA 3015. Microwave assisted acid digestion of aqueous samples and extracts. [En línea] <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/> [7 abril 2004].
- ⁵⁶ Método US EPA 3051. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludge, soils and oils. [En línea] <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/> [7 abril 2004].
- ⁵⁷ Indicative values for extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in sediment 601 following the modified BCR-sequential extraction (three-step) procedure. Addendum to EUR-report 17554 EN. CRM. European Commission BCR Information Reference Materials. Luxembourg, EUR, 2000.
- ⁵⁸ The certification of the extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in freshwater sediment following a three-step sequential extraction procedure CRM 701, European Commission BCR Information Reference Materials. Luxembourg, EUR, 2001.
- ⁵⁹ The certification of the total contents (mass fractions) of Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb and Zn and the aqua regia soluble contents (mass fractions) of Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb and Zn in a calcareous loam soil, CRM 141R. European Commission BCR Information Reference Materials, Luxembourg, EUR, 1996.

-
- ⁶⁰ Certificate of analysis of Standard Reference Material 2709, San Joaquin Soil. Baseline Trace Element Concentrations. National Institute of Standards & Technology, Gaithersburg, MD, USA, 1993.
- ⁶¹ Certificate of analysis of Standard Reference Material 2710, Montana Soil. Highly Elevated Trace Element Concentrations. National Institute of Standards & Technology, Gaithersburg, MD, USA, 1993.
- ⁶² Comunicación Personal con los Servicios Científico técnicos de la Universidad de Barcelona.
- ⁶³ Sutherland, R.A., Tack, F.M.G., 2002. Anal. Chim. Acta 454, 249.
- ⁶⁴ Buurman, P., Van Lagen, B., Velthorst, E.J., 1996. Manual for Soil and Water Analysis. Backhuys Publishers Leiden. Holland.
- ⁶⁵ Prichet, W. L., Fisher, R.F., 1987. Properties and Management of Forest Soils. 2º Ed. John Wiley & Sons. New York, USA.
- ⁶⁶ Domenech, X., 1998. Química Ambiental. El Impacto Ambiental de los Residuos. Ed. Miraguano. Madrid, España.
- ⁶⁷ ISO 11265. 1994. Soil quality. Determination of the specific electrical conductivity. International Organization for Standardization.
- ⁶⁸ Cuesta, R, R M^a., 1997. Biodisponibilidad de metales pesados en suelos de una cantera calcárea enmendada con dosis crecientes de lodos de depuradora urbana. Trabajo de fin de carrera. Universidad Autònoma de Barcelona. España.

CAPÍTULO 3
VALIDACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS

Índice del Capítulo 3: Validación de Métodos Analíticos.

3. VALIDACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS.....	140
3.1. INTRODUCCIÓN.....	140
3.1.1. Trazabilidad, incertidumbre y materiales de referencia certificados.....	141
3.1.2. Verificación de la trazabilidad.....	144
3.2. VALIDACIÓN DE LOS PROCEDIMIENTOS.....	147
3.2.1. Validación de la metodología analítica.....	147
3.2.1.1. Determinación de metales mediante ICP-OES e ICP-MS.....	147
3.2.2. Validación del BCR-SES y SM&T-SES.....	153
3.2.2.1. Validación de la fracción soluble en ácido.....	153
3.2.2.2. Validación de la fracción reducible.....	156
3.2.2.3. Validación de la fracción oxidable.....	159
3.2.3. Validación de SES acelerados.....	161
3.2.3.1. Validación de los SES acelerados por procesos monoetapa.....	162
3.2.3.1.1. Validación de la fracción reducible.....	162
3.2.3.1.2. Validación de la fracción oxidable.....	164
3.2.3.2. Validación de los SES acelerados por ultrasonidos.....	165
3.2.3.2.1. Validación del SM&T-SES mediante baño de ultrasonidos.....	165
3.2.3.2.2. Validación del SM&T-SES mediante sonda de ultrasonidos.....	167
3.2.3.3. Comparación de SES acelerados.....	170
3.2.4. Validación del contenido pseudototal.....	173
3.2.4.1. Método de digestión convencional por reflujo.....	173
3.2.4.2. Método de digestión acelerado por microondas.....	175
3.2.4.3. Comparativa del proceso convencional y el proceso acelerado.....	184
3.2.5. Validación de las extracciones simples.....	185
3.2.5.1. Validación de HAcO 0.43 mol L ⁻¹	185
3.2.5.2. Validación de EDTA 0.05 mol L ⁻¹	186
3.2.5.3. Validación de CaCl ₂ 0.01 mol L ⁻¹	186
3.2.5.4. Validación de NaNO ₃ 0.05 mol L ⁻¹	187
3.3. CONCLUSIONES.....	187
BIBLIOGRAFÍA.....	190

3. VALIDACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS

“Produce una inmensa tristeza pensar que la naturaleza habla mientras el género humano no escucha”

Victor Hugo

3.1. INTRODUCCIÓN

Todos los métodos analíticos están constituidos por una serie de etapas consecutivas que implican una serie de acciones, tales como

-  Muestreo, almacenamiento y preservación de muestras representativas del material a analizar.
-  Pretratamiento de una porción de muestra para efectuar la cuantificación.
-  Calibración del instrumento.
-  Cálculos y presentación de los resultados.

De esta manera, será necesario establecer el número de propiedades y cuantificar el criterio de análisis que demostrará que el método analítico consigue el rendimiento necesario para el objetivo que lo suscita. En el caso de los procedimientos de extracción secuencial, y previamente a la aplicación de estos sobre muestras reales, será necesario validar^{1,2} el procedimiento y la forma de trabajar. La validación busca la confirmación de la reproducibilidad y comparabilidad de los resultados con respecto a una referencia, por ejemplo, los resultados de otros laboratorios en un ejercicio interlaboratorio. En este punto, es necesario recordar, que uno de los principales problemas de este tipo de procedimientos, es la falta de intercomparación de los resultados. Dicho inconveniente, implica la necesidad de estandarizar los diferentes procedimientos así como la forma de validarlos.

Como validación de un método analítico se entiende, el proceso de verificación y documentación de la validez, o sea, la adecuación a unos requisitos determinados y establecidos por el usuario. El concepto de validación,³ en el caso de los procesos definidos operacionalmente, debe entenderse como la aceptación y la comprobación de la robustez de los métodos de extracción secuencial estándar que se proponen. La validación puede efectuarse mediante estudios interlaboratorios, utilización de materiales de referencia, métodos de referencia, etc., siguiendo estrictamente un protocolo establecido. La validación de la metodología de trabajo en el laboratorio, mediante la aplicación del procedimiento de extracción secuencial descrito a materiales de referencia, posibilita la aplicación de este tipo de procedimientos de extracción secuencial a muestras reales. Los requisitos analíticos determinan los criterios o parámetros de calidad, los cuales pueden clasificarse como:

-  **Estadísticos:** Comprenden los parámetros fundamentales de exactitud y precisión, y los parámetros básicos de selectividad, sensibilidad, robustez y límite de detección. Otro parámetro importante es la representatividad, que está ligada al proceso de toma de muestras.
-  **Operativos/Económicos:** Entre estos parámetros se puede discernir la facilidad de comprensión del método, el manejo de la instrumentación, la rapidez del método, el coste, la inversión y su mantenimiento, gastos directos e indirectos, etc.

Los dos parámetros fundamentales para la validación de cualquier procedimiento analítico son la verificación de la exactitud del método y el cálculo del valor numérico de la precisión. Ambos conceptos se encuentran relacionados, por lo que no se puede verificar uno sin la determinación o estimación del otro. Mientras que el vocabulario analítico nos habla de determinar la exactitud y la precisión, las normas que se aplican para la garantía de la calidad los denominan trazabilidad e incertidumbre.

3.1.1. TRAZABILIDAD, INCERTIDUMBRE Y MATERIALES DE REFERENCIA CERTIFICADOS

La determinación de los parámetros de trazabilidad e incertidumbre se considera fundamental para poder afirmar que generamos resultados correctos y comparables.⁴ El concepto de trazabilidad puede ser un tanto extraño o ambiguo, pero no es más que la propiedad del resultado de una medida que le permite relacionarlo con referencias determinadas, generalmente nacionales e internacionales, a través de una cadena ininterrumpida de comparaciones, todas ellas con incertidumbres determinadas.⁵

La incertidumbre se encuentra asociada a la dispersión de los resultados. Es un término más global que el de precisión dado que considera todas las posibles fuentes de error que intervienen en el

resultado final. De esta forma, al determinar la incertidumbre se estima la dispersión del resultado del ensayo, caracterizando el intervalo de valores, dentro del cual, se encuentra el valor verdadero. De este modo, al calcular la incertidumbre se requiere una previa verificación de la trazabilidad, por tanto de la exactitud del método.

Al asegurar la trazabilidad de un resultado, se está afirmando que el resultado es comparable al proporcionado por la referencia utilizada y que por tanto es exacto y correcto. La verificación de la trazabilidad implica la comprobación de la ausencia de errores sistemáticos en los resultados. Por otra parte, mediante la precisión, o sea mediante el grado de concordancia entre ensayos independientes obtenidos bajo unas condiciones estipuladas, se evalúan los errores aleatorios.

Hay diferentes vías para verificar la trazabilidad, pero siempre basándonos en la comparación con una referencia a la que trazarse como puede verse en la Figura 3.1. Dichas referencias, se encuentran ordenadas de acuerdo con su orden de importancia metroológica o nivel de trazabilidad, distinguiendo tres niveles.

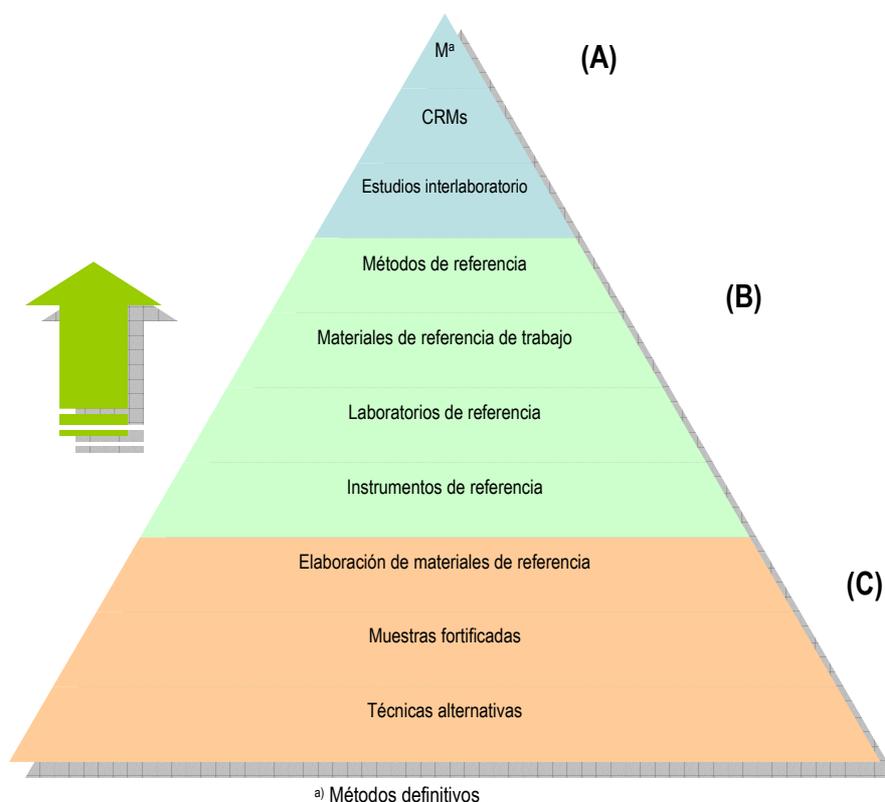


Figura 3.1. Clasificación jerárquica de referencias según la importancia metroológica o nivel de trazabilidad. A) Métodos y materiales de referencia primarios. B) Métodos y materiales de referencia secundarios. C) Materiales de referencia de trabajo.

Los estudios desarrollados en la presente memoria, implican la verificación de la trazabilidad mediante la utilización de un material de referencia certificado, correspondiendo al segundo nivel en la clasificación jerárquica de referencias según la importancia metrológica o nivel de trazabilidad. Un material de referencia puede ser,

-  Sustancias puras, o sus disoluciones utilizadas para la calibración y/o identificación.
-  Materiales de composición de matriz conocida, empleados para la calibración de cierto tipo de instrumentos de medida o para aquellas técnicas que necesiten una calibración con un material similar a la matriz a analizar.
-  Matrices de referencia, que tanto como sea posible, han de ser representativos de la matriz a analizar con un contenido certificado.
-  Materiales de referencia metodológicamente definidos, de forma que dependen del método de medida utilizado. Un ejemplo son, las fracciones de elementos trazas presentes en suelos que se liberan con un tratamiento con agua regia, bien cenizas, o bien la fracción biodisponible de un elemento. El valor certificado se define mediante el método aplicado siguiendo estrictamente el protocolo analítico.

Como tal, el material de referencia debe caracterizarse por poseer:

-  Estabilidad determinada durante un periodo de tiempo.
-  Homogeneidad.
-  Garantía de la trazabilidad con respecto al valor de la concentración certificada.
-  Proporcionar la incertidumbre asociada al valor de la concentración certificada.
-  Composición lo más semejante posible con respecto a las muestras reales que se van a analizar mediante el procedimiento analítico a validar.

Siguiendo estos requisitos, la selección del material de referencia deberá basarse en una serie de criterios, de forma que consiga resolver las necesidades que le surgen al analista al llevar a cabo la validación de un método. Estos criterios incluyen:

-  El nivel de concentración de los analitos.
-  El grado de homogeneidad que permita el uso de pequeñas porciones de muestra.

-  Matrices lo más similares posibles a las muestras reales, tanto en composición química como en características fisicoquímicas.
-  Propiedades fisicoquímicas semejantes a las de las muestras reales con vistas a aplicar los mismos pretratamientos.
-  Cantidad suficiente como para comprobar el método adecuadamente.
-  Estabilidad suficiente como para ser almacenado sin riesgos de alteración durante períodos prolongados.
-  Tener valores certificados con incertidumbres comparables a los criterios de validación utilizados por el usuario.

Sin embargo, existen una serie de limitaciones en la utilización de los materiales de referencia para llevar a cabo la validación de métodos analíticos, como son:

-  Elevado precio con respecto a la cantidad de material suministrado.
-  La baja disponibilidad de materiales de referencia con respecto a la alta variabilidad de muestras existentes.

Estas limitaciones, conducen a la utilización de otra serie de referencias de categoría inferior dentro de la pirámide de clasificación de las referencias en función de su importancia metrológica o nivel de trazabilidad, como por ejemplo los ejercicios interlaboratorio, los métodos de referencia o las muestras fortificadas.

3.1.2. VERIFICACIÓN DE LA TRAZABILIDAD

De las múltiples situaciones en las que se encuentran a diario los analistas en el laboratorio para efectuar la verificación de la trazabilidad, en este trabajo, se utiliza la comparación con respecto a materiales de referencia certificados. De esta forma, se verifica la presencia de sesgo (diferencia entre el valor encontrado y el valor teórico o certificado) tanto en el método utilizado como en el laboratorio de análisis.

En estos materiales disponemos de un valor de referencia, X_r y un valor de incertidumbre total expandida U (expresada como intervalo de confianza, de la que podemos obtener la incertidumbre estándar u_r , equivalente a s_r , ya que $U=k \cdot u_r$, donde k suele ser igual a 2).

Los análisis se efectúan en condiciones de reproducibilidad (diferentes analistas, instrumentos, días, etc...), obteniendo una serie de n medidas con una media \bar{x}_R que debería coincidir con el valor de referencia en caso de ausencia de errores sistemáticos y aleatorios. La aplicación del test de Student Ecuación 3.1 resuelve la discrepancia acerca del tipo de errores que se presentan.

$$t_{\text{cal}} = \frac{[\bar{x}_{\text{proc}} - \bar{x}_{\text{ref}}]}{\sqrt{\left(\frac{s_i^2}{n_{\text{proc}}} + u_{\text{ref}}^2\right)}} \quad \text{Ecuación 3.1}$$

En ella, \bar{x}_{proc} hace referencia al valor promedio de los n_{proc} resultados obtenidos durante el procedimiento a validar, verificando la ausencia de sesgo al compararlo con el valor promedio de \bar{x}_{ref} asociado a la referencia (material de referencia certificado, ejercicio interlaboratorio, etc...) el cual posee una cierta u_{ref} (incertidumbre).

Al disponer de un material de referencia, esta ecuación se transforma en la Ecuación 3.2, donde \bar{x}_{CRM} , es el valor promedio que se adjunta en el certificado del material de referencia, junto con la incertidumbre correspondiente, u_{CRM} . Mientras, el resto de parámetros, hacen referencia al valor promedio, desviación estándar y número de medidas que experimentalmente se han llevado a cabo.

$$t_{\text{cal}} = \frac{[\bar{x}_{\text{CRM}} - \bar{x}]}{\sqrt{\left(\frac{s_i^2}{n} + u_{\text{CRM}}^2\right)}} \quad \text{Ecuación 3.2}$$

En la verificación de la trazabilidad se ha generado la varianza asociada al método analítico en condiciones de reproducibilidad s_R^2 , de modo que podremos determinar la incertidumbre del procedimiento. Los componentes de incertidumbre asociados al resultado analítico pueden agruparse en cuatro términos o tipos:

-  La incertidumbre asociada al procedimiento analítico, debida a la variación experimental obtenida al aplicar el procedimiento analítico a diversas muestras. Este error indica el efecto de los errores aleatorios que se producen durante las diferentes etapas del procedimiento y se expresa como:

$$u_{\text{proc}} = \frac{s_R}{\sqrt{n_s}} \quad \text{Ecuación 3.3}$$

- La incertidumbre asociada a la verificación de la trazabilidad, y por tanto, asociada a la verificación de si se comete error sistemático. Al determinarse el sesgo como $\delta = \bar{x}_R - \bar{x}_r$, la incertidumbre de la verificación, viene dada por la incertidumbre del sesgo estimado, $U_{traza} = S_{sesgo}$ al utilizar un material de referencia. Así, S_{sesgo} , viene dada por la Ecuación 3.4 donde s_r es la desviación estándar asociada al método de referencia y n_r el número de resultados utilizados para obtener el valor de referencia.

$$S_{sesgo} = \sqrt{\frac{s_R^2}{n_R} + \frac{s_r^2}{n_r}} \quad \text{Ecuación 3.4}$$

- La incertidumbre asociada a las etapas previas, donde se incluye la incertidumbre asociada a etapas de muestreo, filtración, pesada, todas ellas, no consideradas en el proceso de validación. Esta incertidumbre corresponde a la desviación estándar de los resultados analíticos de las muestras pretratadas, S_{pret} , equivalente a U_{pret} .

- La incertidumbre asociada a otras fuentes de variación, como son, las diferencias entre la muestra de referencia utilizada en la verificación de la trazabilidad y la muestra a analizar. Todos los términos debidos a fuentes de error no consideradas previamente, se combinan siguiendo la ley de propagación de errores, de modo que la incertidumbre asociada, U_{otros} vendrá dada por la siguiente ecuación,

$$U_{otros} = \sqrt{\sum_i s_i^2} \quad \text{Ecuación 3.5}$$

De esta forma y considerando todas las incertidumbres mencionadas, la estimación de la incertidumbre estándar viene dada por la Ecuación 3.6

$$u = t_{\alpha/2, eff} \cdot \sqrt{(u_{proc}^2 + u_{traza}^2 + u_{pret}^2 + u_{otros}^2)} \quad \text{Ecuación 3.6}$$

De dicha incertidumbre estándar, se obtiene la incertidumbre total expandida, $U = k \cdot u$. Para asegurar una buena estimación de la incertidumbre total, será necesario que las muestras futuras sean similares a la utilizada en la verificación de la trazabilidad. Esta incertidumbre total, será de esta forma la misma a todas las muestras futuras calculadas con el mismo procedimiento. Si el intervalo de concentraciones es muy amplio, esto se convertirá en un inconveniente, ya que no es lo mismo que el resultado sea 60 ± 3 o bien que sea 5 ± 3 , aunque ambas tienen la misma incertidumbre total. Para evitarlo se puede calcular la incertidumbre relativa referida al valor de la concentración en cada muestra real.

$$U_{\text{muestra real}} = \frac{U \cdot x_{\text{muestra real}}}{\bar{x}_R} \quad \text{Ecuación 3.7}$$

Considerando lo anteriormente expuesto, el desarrollo y la validación de la metodología y de los procedimientos analíticos constituyen el objetivo específico del presente capítulo.

3.2. VALIDACIÓN DE LOS PROCEDIMIENTOS

Dentro de los procesos de validación que se incluyen en el presente estudio puede diferenciarse la optimización y validación de un método alternativo de digestión por microondas al procedimiento convencional por reflujo para la determinación de contenidos pseudototales, la validación de los procedimientos de extracción secuencial del SM&T-SES y BCR-SES, así como la validación de las extracciones simples y los procedimientos de extracción secuencial acelerados bien por ultrasonidos o bien por la metodología monoetapa. Previamente a la verificación de la trazabilidad, es necesario el desarrollo y la validación de la metodología analítica empleada para la cuantificación de los analitos.

3.2.1. VALIDACIÓN DE LA METODOLOGÍA ANALÍTICA

Para la validación implícita de la metodología, en cualquiera de los extractos o pseudodigestiones dentro de este estudio, se evalúan diferentes parámetros de calidad del método de análisis, distinguiendo entre los parámetros supremos como la exactitud, los básicos como la sensibilidad o la precisión y los complementarios como la rapidez o el coste.⁶ Dichas características se evaluarán para dos de las metodologías propuestas (ICP-OES e ICP-MS), empleando disoluciones multielementales y monoelementales de los elementos de interés, así como diferentes extractos de diferentes CRMs empleados en los procesos de validación de los procedimientos.

3.2.1.1. DETERMINACIÓN DE METALES MEDIANTE ICP-OES E ICP-MS

La determinación de metales en los extractos y en las soluciones de las pseudodigestiones, se basó en la dilución de los estándares monoelementales o multielementales en las disoluciones de digestión o en los extractantes correspondientes para la construcción de las rectas de calibrado, reduciendo en la medida de lo posible, el efecto matriz, tal y como se ejemplifica más adelante. En cualquier caso, se emplearon principalmente Y y Sc como patrones internos para corregir dichos efectos al emplear el ICP-OES o un cóctel de elementos, Li, Sc, Y, Ga, In, Tl y Bi en el caso del ICP-MS. Las medidas de cualquier extracto o pseudodigestión, ya sea de un CRM o de una muestra real se efectuaron por triplicado.

En un primer paso, se evaluó tanto la concentración mínima del analito que puede detectarse para un nivel de confianza dado, el límite de detección, LOD, como la concentración más reducida que puede cuantificarse, el límite de cuantificación, LOQ.⁷ Ambos límites, vienen dados por las expresiones que se presentan a continuación, en las que se consideran los parámetros de la desviación estándar, s_d de 10 medidas de un blanco de calibrado y la pendiente de la recta del calibrado, s .

$$\text{LOD} = 3 \cdot s_d \cdot s^{-1} \quad \text{LOQ} = 10 \cdot s_d \cdot s^{-1}$$

Los resultados obtenidos y expresados en la Tabla 3.1, nos muestran que en el caso del ICP-OES, los LODs y LOQs más elevados se obtienen para Al y As, siendo la causa en el caso del As su elevado potencial de ionización y su determinación en la región del ultravioleta, mientras que en el caso del Al una probable contaminación ambiental, limita los LODs y LOQs obtenidos.

Tabla 3.1. Límites de detección y cuantificación de los distintos elementos determinados en los extractos de los SES, extracciones simples y pseudodigestión mediante ICP-OES ($\mu\text{g g}^{-1}$).

Matriz		Al	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
F1 (HAcO 0.11 M)	LOD	1.78	0.58	0.04	0.03	0.50	0.08	0.28	0.02
	LOQ	5.94	1.93	0.12	0.09	1.66	0.28	0.94	0.07
F2 (NH ₂ OH-HCl)	LOD	1.97	0.62	0.1	0.08	0.72	0.2	0.54	0.05
	LOQ	6.57	2.07	0.34	0.26	2.39	0.66	1.81	0.17
F3 (H ₂ O ₂ +NH ₄ AcO)	LOD	0.89	0.44	0.07	0.09	0.52	0.23	0.69	0.08
	LOQ	2.98	1.45	0.24	0.29	1.72	0.77	2.32	0.25
F4 (HCl:HNO ₃)	LOD	1.43	1.07	0.06	0.06	0.64	0.18	1.18	0.04
	LOQ	4.77	3.55	0.19	0.21	2.12	0.62	3.92	0.15
CaCl ₂	LOD	0.11	0.16	0.01	0.04	0.28	0.06	0.02	0.03
	LOQ	0.36	0.54	0.03	0.15	0.94	0.21	0.22	0.10
NaNO ₃	LOD	0.11	0.02	0.005	0.003	0.08	0.013	0.04	0.02
	LOQ	0.36	0.07	0.02	0.010	0.27	0.04	0.13	0.05
HAcO (HAcO 0.43 M)	LOD	2.7	0.2	0.04	0.04	1.2	0.14	0.9	0.03
	LOQ	8.8	0.6	0.13	0.15	4.0	0.47	2.9	0.09
EDTA	LOD	1.92	0.15	0.02	0.05	0.93	0.11	0.24	0.02
	LOQ	6.41	0.51	0.06	0.18	3.11	0.38	0.81	0.08
HCl	LOD	0.83	0.26	0.06	0.09	0.61	0.12	0.75	0.02
	LOQ	2.77	0.86	0.20	0.31	2.04	0.39	2.50	0.07

El resto de elementos, presentan valores similares entre si e inferiores a los de Al y As en las matrices que representan un medio ácido o neutro, con la ligera diferencia en los casos de Cu y Pb, levemente superiores. No obstante, en el caso de las matrices que representan un medio orgánico, como la extracción con EDTA o agua oxigenada, los valores de LOD y LOQ observados resultan superiores, especialmente para Cu y Pb, en comparación con Cd, Cr, Ni y Zn. De todos los elementos, es el Zn, el que presenta los valores más bajos en la mayoría de extractantes, con la excepción de la fracción

oxidable, donde el LOD más bajo es para Cd. De este modo, los LODs observados dependerán de la facilidad de los distintos elementos para atomizarse o ionizarse, dependiendo de su potencial de ionización, grado de ionización, probabilidad de las transiciones electrónicas, relación señal ruido, etc.

A partir de los datos de la Tabla 3.2, puede observarse los LODs y LOQs obtenidos para el ICP-MS, bastante inferiores a los expuestos para el ICP-OES. De nuevo, Al y As son los elementos que presentan unos valores generalizados más elevados. En el caso del Al, la contaminación ambiental o de los propios blancos, impide reducir más el valor obtenido, mientras que en el caso del As, los principales problemas se observan en aquellas matrices en las que existen cloruros a concentraciones importantes, F2, F4 y HCl. En estos casos es necesario aplicar la ecuación de corrección ($-3.122 \cdot {}^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}$) para subsanar esta interferencia poliatómica, teniendo en cuenta las contribuciones de las especies poliatómicas o isótopos como, ${}^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}$, ${}^{77}\text{Se}$, ${}^{82}\text{Se}$.

Tabla 3.2. Límites de detección y cuantificación de los distintos elementos determinados en los extractos de los SES, extracciones simples y pseudodigestión mediante ICP-MS (ng g^{-1}).

Matriz		Al	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
F1 (HAcO 0.11 M)	LOD	74	3.0	0.13	1.3	1.0	3.0	0.4	3.0
	LOQ	246	12	0.4	5.0	3.0	9.0	1.5	10
F2 ($\text{NH}_2\text{OH HCl}$)	LOD	50	10	3.0	0.2	3.0	4.0	7.0	11
	LOQ	168	34	11	0.8	9.0	14	24	39
F3 ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_4\text{AcO}$)	LOD	10	1.6	1.8	25	5.0	50	15	10
	LOQ	36	5.5	6.1	83	18	168	50	34
F4 ($\text{HCl}:\text{HNO}_3$)	LOD	4.0	4.0	3.0	4.0	0.3	6.0	0.4	2.5
	LOQ	16	12	13	15	1.1	20	1.5	8.0
CaCl_2	LOD	14	0.4	0.04	0.3	0.3	1.3	0.07	1.3
	LOQ	46	1.3	0.15	1.1	1.1	4.3	0.24	4.2
NaNO_3	LOD	0.9	0.06	0.02	0.06	0.03	0.3	0.04	0.2
	LOQ	3.1	0.20	0.08	0.21	0.09	0.9	0.14	0.7
HAcO (HAcO 0.43 M)	LOD	5.2	1.3	0.5	21	1.3	8.4	0.9	10
	LOQ	17	4.2	1.8	72	4.3	27	3.2	34
EDTA	LOD	4.6	0.3	0.08	0.8	0.3	2.3	0.2	1.2
	LOQ	16	1.3	0.27	2.8	1.1	7.6	0.8	4.0
HCl	LOD	2.5	3.7	0.12	0.4	0.2	3.0	0.4	1.7
	LOQ	8.4	13	0.41	1.6	0.7	11	1.4	5.7

Los elevados valores de otros elementos en determinadas matrices, como por ejemplo el Cr, se deben a la interferencia de la materia orgánica en forma de ${}^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$, especialmente cuando la concentración de la matriz es elevada, caso del acetato de amonio 1 mol L^{-1} o el HAcO 0.43 mol L^{-1} . En este caso, la selección de un isótopo alternativo o el empleo de la tecnología de celda de colisión solventan la interferencia pero no mejora los LODs y LOQs. Para otro elemento como es el Ni, los conos de muestreo y el skimmer, compuestos mayoritariamente de este elemento, pueden inducir un aumento de los LODs y LOQs. Mientras, en el caso del Zn, la probable contribución tanto del material de plástico

como de los tubos de introducción de muestra, pueden ser suficientes como para elevar los valores obtenidos.

Partiendo de la premisa de que el intervalo lineal de los métodos analíticos debe ser al menos de dos órdenes de magnitud,⁸ la evaluación del margen de concentraciones comprendido entre el LOQ y la concentración a partir de la cual el calibrado se desvía de la linealidad en más de un 3%, se efectuó tanto para patrones acuosos como para patrones en el medio de la pseudodigestión o en los extractantes correspondientes. Sin embargo, los intervalos lineales obtenidos, son independientes del extractante empleado, observándose para el ICP-MS un extremadamente amplio intervalo de linealidad de hasta 5 órdenes de magnitud para Cd y Pb. En el caso del ICP-OES el intervalo útil se reduce aproximadamente en una unidad. No obstante, teniendo en cuenta la posibilidad de emplear diferentes longitudes de onda, de diferente sensibilidad para un mismo elemento, es posible ampliar dicho intervalo útil, aunque sin llegar a ser equiparable al del ICP-MS. En el caso del ICP-MS, el límite superior del intervalo lineal se limita a 0.7-1 ppm, límite válido para cualquier extracto o solución analizada por ICP-MS. No es que se produzca una pérdida de la linealidad, es más, mediante la utilización de un cono y skimmer modificados es posible aumentar 1 o 2 órdenes de magnitud el intervalo útil de dicha metodología. Sin embargo, a partir de esta concentración, se produce el cambio del modo de detección pasando del modo de cuenta de pulsos al modo analógico, lo que implica un desgaste en exceso e innecesario del detector del ICP-MS. Por ello, el empleo del equipo a concentraciones superiores a 1 ppm, no tiene sentido al disponer de equipos como el ICP-OES que pueden determinar concentraciones a este nivel y soportar mejor un mayor porcentaje de sólidos disueltos en solución.

En cuanto a la sensibilidad del calibrado, ésta dependerá de la composición del medio y puede ser distinta para cada elemento. En el caso de los SES, empleando el ICP-OES, la variación de la concentración de ácido o el agente extractante, implica una modificación en las condiciones de excitación del plasma. Esto induce el cambio de la intensidad de emisión como consecuencia de la variación de la eficiencia del transporte al cambiar la viscosidad, tensión superficial y densidad de las disoluciones ácidas. Con ello, se producen cambios de sensibilidad dependiendo del medio. Por ello, cambios de la pendiente superiores al 5% denotan la existencia de interferencias de la propia matriz y por tanto, la necesidad de efectuar el calibrado en el propio extractante,⁹⁻¹³ tal y como queda demostrado en los resultados obtenidos para los diferentes elementos determinados por ICP-OES en la Tabla 3.3. Especialmente, en el caso de las matrices con cierto contenido orgánico, como es el caso de

F3 o la extracción con EDTA, donde los cambios de las pendientes para los diferentes elementos son considerables. De entre los elementos estudiados, es el As, el que presenta una mayor variabilidad. Alternativamente, puede efectuarse la calibración por adición estándar, pero dada la laboriosidad y el elevado número de muestras procesadas, se opta por la calibración en el propio extractante efectuando la corrección con patrón interno (Y o Sc).

Tabla 3.3. Curvas de calibrado y comparación de pendientes de calibración para la determinación de metales en extractos o pseudodigestiones empleando ICP-OES. Diferencias significativas sombreadas y en cursiva (>5%). El coeficiente de correlación de los diferentes elementos en los distintos extractos o pseudodigestiones fue > 0.999.

Matriz		Al	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Acuoso	Pendiente	8.41	7.11	107.76	51.26	22.50	20.13	6.53	230.04
	Ord origen	11.40	2.50	11.31	6.77	13.13	4.81	5.08	18.79
F1 (HAcO 0.11 M)	Pendiente	8.76	7.45	113.22	54.56	24.07	21.30	6.81	240.40
	Ord origen	10.92	2.23	6.72	4.65	12.32	3.90	4.65	10.43
	Cambio (%)	4	5	5	6	7	6	4	5
F2 (NH ₂ OH·HCl)	Pendiente	8.52	7.35	112.89	54.46	23.44	21.19	6.83	238.09
	Ord origen	11.02	2.05	4.60	3.75	12.24	3.53	4.56	6.87
	Cambio (%)	1	3	5	6	4	5	5	3
F3 (H ₂ O ₂ +NH ₄ AcO)	Pendiente	9.26	8.27	118.81	58.87	25.63	22.44	7.08	247.12
	Ord origen	9.25	2.37	5.22	4.12	10.10	3.46	4.04	10.16
	Cambio (%)	10	16	10	15	14	11	8	7
F4 (HCl:HNO ₃)	Pendiente	8.38	7.09	107.44	52.037	22.64	20.13	6.52	227.89
	Ord origen	11.25	2.19	5.90	4.28	12.62	3.76	4.76	10.59
	Cambio (%)	0	0	0	2	1	0	0	-1
CaCl ₂	Pendiente	8.88	9.03	113.89	50.70	22.00	18.78	7.17	229.46
	Ord origen	17.16	4.60	9.64	5.78	20.51	5.66	6.81	8.50
	Cambio (%)	6	27	6	-1	-2	-7	0	0
NaNO ₃	Pendiente	8.01	9.10	113.72	50.56	22.39	18.77	5.99	227.98
	Ord origen	16.26	4.57	10.24	5.97	19.67	5.51	7.60	11.21
	Cambio (%)	7	28	6	-1	0	-7	-1	-1
HAcO (0.43 M)	Pend medio	8.23	7.60	113.15	55.52	23.07	20.64	6.95	242.97
	Ord origen	16.62	3.16	9.20	6.73	19.81	5.78	7.40	12.58
	Cambio (%)	10	7	5	8	3	3	6	6
EDTA	Pendiente	8.77	6.30	88.45	42.48	18.54	17.41	5.69	191.93
	Ord origen	16.47	3.54	13.71	9.28	20.44	7.16	7.33	28.72
	Cambio (%)	-8	-11	-18	-17	-18	-18	-13	-17
HCl	Pendiente	8.49	6.51	104.98	48.29	20.69	19.58	6.09	214
	Ord origen	17.69	3.47	10.00	7.22	21.11	6.08	7.76	12.70
	Cambio (%)	1	-8	-3	-6	-8	-3	-7	-7

En el caso de la técnica de ICP-MS, no solo hay que considerar la variación de la eficiencia de transporte y los procesos de nebulización derivados del tipo de matriz analizada, sino también, el

incremento del número de interferencias al aumentar el grado de complejidad de la matriz. Por ello, el empleo de un calibrado acuoso carece de sentido, dada la obvia variación de la pendiente, tal y como se observa en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Curvas de calibrado y comparación de pendientes de calibración para la determinación de metales en extractos o pseudodigestiones empleando ICP-MS. Diferencias significativas sombreadas y en cursiva (>5%). El coeficiente de correlación de los diferentes elementos en los distintos extractos o pseudodigestiones fue > 0.999.

Matriz		Al	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Acuoso	Pendiente	18608	4325	5122	28423	10461	7755	19628	5478
	Ord origen	15380	1548	21	12778	1090	32099	588	8163
F1 (HAcO 0.11 M)	Pendiente	18481	4644	5435	31171	11713	8406	20096	5859
	Ord origen	13900	1574	190	33812	987	33449	1348	12336
	Cambio (%)	-1	7	6	10	12	8	2	7
F2 (NH ₂ OH HCl)	Pendiente	17190	4710	5419	31040	11517	8664	19382	5724
	Ord origen	219702	18971	229	66640	2924	45756	16293	14007
	Cambio (%)	-8	9	6	9	10	12	-1	4
F3 (H ₂ O ₂ +NH ₄ AcO)	Pendiente	22263	4340	4500	23716	8957	7014	20675	4518
	Ord origen	4589	298	-66	138629	2679	10494	3137	13798
	Cambio (%)	19	0	-12	-17	-14	-10	5	-18
F4 (HCl:HNO ₃)	Pendiente	16927	4028	4631	23201	8714	6827	19156	4151
	Ord origen	11524	9870	-7	22784	1186	8978	2750	8012
	Cambio (%)	-9	-7	-10	-18	-17	-12	-2	-24
CaCl ₂	Pendiente	15380	3637	4172	21646	8161	6251	16214	4267
	Ord origen	94382	805	358	9277	3775	14132	1549	15514
	Cambio (%)	-17	-16	-19	-24	-22	-19	-17	-22
NaNO ₃	Pendiente	20873	3059	3531	18850	6638	5106	14861	4196
	Ord origen	5977	546	133	8437	1152	7798	3661	6835
	Cambio (%)	12	-29	-31	-34	-37	-34	-24	-23
HAcO (0.43 M)	Pend medio	19186	5016	5609	33202	12090	9201	21124	6236
	Ord origen	18683	1756	362	86528	2343	27802	2799	12705
	Cambio (%)	3	16	10	17	16	19	8	14
EDTA	Pendiente	10261	3266	3340	18938	6732	4724	12865	3411
	Ord origen	29429	697	-40	40895	4420	36056	2737	17691
	Cambio (%)	-45	-24	-35	-33	-36	-39	-34	-38
HCl	Pendiente	18270	4482	5217	28513	10795	8195	18238	5660
	Ord origen	18770	19534	242	33850	2272	43833	8502	14173
	Cambio (%)	-2	4	2	0	3	6	-7	3

Así, tanto medios orgánicos, como salinos o extremadamente ácidos, provocan cambios significativos de la pendiente de calibrado, al incrementar o suprimir la ionización por una sobrecarga del nebulizador, el plasma o enfriamiento de este último.¹⁴ Por ello, el calibrado se efectúa diluyendo los estándares en la mezcla de digestión o en los diferentes extractantes empleados, de forma que

cumplan con los requisitos de acidez y sólidos disueltos impuestos por la técnica, efectuándose la determinación, mediante el uso de distintos patrones internos como Li, Sc, Y, Rh, In, Tl o Bi.

Otros parámetros de calidad de las técnicas espectroscópicas basadas en ICP (ICP-OES, ICP-MS), tales como la precisión y la exactitud, fueron evaluados mediante blancos, muestras control externas y muestras fortificadas, una vez considerada la existencia de efecto matriz. Dichos parámetros, proporcionaron resultados satisfactorios tanto en condiciones de repetibilidad como de reproducibilidad. En cuanto a la evaluación de otros parámetros complementarios de calidad, tales como la rapidez o el coste, las técnicas mencionadas requieren por un lado, una inversión inicial considerable, tanto en equipos como en acondicionamiento del laboratorio, mientras que por otro necesitan una especialización del analista. No obstante, los beneficios analíticos justifican sobradamente el uso de estas técnicas de análisis multielemental, rápidas y capaces de procesar un elevado número de muestras para la determinación de elementos a nivel de trazas o ultratrazas con un coste razonable.

3.2.2. VALIDACIÓN DEL BCR-SES Y SM&T-SES

A continuación se detalla la validación de las diferentes fracciones de ambos procedimientos de extracción secuencial empleando dos CRMs distintos con dicho fin, concretamente, el BCR 601 y el BCR 701. Dependiendo del SES aplicado, los valores proporcionados en la documentación de dichos CRMs serán indicativos o certificados, con la excepción del CRM BCR 701 para el cual se carecen de valores certificados, indicativos o de referencia en la aplicación del BCR-SES. En este caso, los valores que se presentan son solo información no trazable pero necesaria para los posteriores estudios. Adicionalmente, cabe remarcar la disponibilidad de resultados certificados denominados “*BCR-SES largo plazo*” para el CRM BCR 601, resultantes de un estudio de estabilidad de dicho CRM al aplicar este SES.¹⁵

3.2.2.1. VALIDACIÓN DE LA FRACCIÓN SOLUBLE EN ÁCIDO

La práctica inexistencia de diferencias experimentales expuestas en los protocolos de extracción de ambos procedimientos para la primera etapa de ambos SES, conduce a que los resultados obtenidos sean prácticamente idénticos. Las ligeras diferencias apreciadas en los resultados de la Tabla 3.5, deben atribuirse fundamentalmente a la diferente velocidad de centrifugación de los extractos obtenidos mediante el BCR-SES (1500 g) frente al SM&T-SES (3000 g), que en general conduce a una mejor separación del sedimento y el sobrenadante.

En el caso del BCR 601, mientras que para el BCR-SES, se proporcionan valores certificados, para el SM&T-SES son indicativos, como consecuencia de una serie de factores tales como la inestabilidad del CRM a largo plazo, el limitado número de laboratorios participantes en el proceso de certificación del BCR 601 empleando el SM&T-SES o la modificación de la velocidad de centrifugación. En este sentido, a pesar de la pérdida de jerarquía en la pirámide de la trazabilidad, estos datos indicativos siguen siendo de utilidad para efectuar una validación. Para el BCR 701, solo existen resultados certificados empleando el SM&T-SES y se carecen de resultados certificados o indicativos empleando el BCR-SES. Por ello, los resultados del BCR-SES no pueden validarse para este CRM al carecer de una referencia a la que trazarse. No obstante, dadas las condiciones experimentales similares, es de esperar que las cantidades extraídas indicativas mediante el BCR-SES del BCR 701 sean similares a las obtenidas por el SM&T-SES, pudiendo considerar la validación de esta primera etapa. Un resumen de los resultados obtenidos empleando los diferentes SES sobre los distintos CRMs se recoge en la Tabla 3.5.

Al efectuarse durante diferentes días las extracciones de la fracción soluble en ácido, con disoluciones extractantes de pH ligeramente distinto, fue necesario aplicar un análisis de varianza que mostrara la ausencia de efectos significativos para un nivel de confianza del 95%. Este análisis es importante debido a que pequeñas variaciones en el pH de la solución, conducen a una variación en la cantidad liberada de los diferentes elementos. El exceso de acidez de la solución extractante puede conducir a una posible hidrólisis de los elementos presentes en la fracción de los óxidos de hierro y manganeso, sobreestimándose el contenido real de la fracción soluble en ácido. Una vez tratados los resultados obtenidos y verificando la ausencia de resultados anómalos, se procedió a la validación de esta primera etapa.

Con respecto al SM&T-SES y BCR-SES a largo plazo, el BCR 601 presenta una buena trazabilidad para todos los metales considerados, mientras que para el BCR-SES se observa una falta de trazabilidad para Cu, Pb y Zn. Esta falta de trazabilidad, es explicable debido a que desde la fabricación del CRM hasta la fecha de su utilización pueden producirse cambios en la fraccionación de los elementos, variando el contenido certificado del CRM para cada fracción. Este hecho viene documentado en el certificado de contenidos que acompaña al CRM,¹⁵ que demuestra los cambios sucedidos en el contenido del material con el tiempo tras un estudio de estabilidad de 12 meses. Por ello, los resultados obtenidos son trazables al contenido certificado a los 12 meses y no al contenido inmediatamente después de su fabricación.

Tabla 3.5. Resultados para la fracción soluble en ácido para el BCR 601 y el BCR 701 empleando el SM&T-SES y el BCR-SES. n=8. Recuperación (% R). Los valores certificados o indicativos van acompañados de la incertidumbre total expandida asociada mientras que el valor experimental presenta el intervalo de confianza asociado. *El valor de Cu en el BCR-SES no se encuentra certificado, es indicativo dada la inestabilidad observada para este elemento durante la certificación del CRM.*

	BCR 601					
	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
SM&T-SES [mg kg ⁻¹]	4.5 ± 0.7	0.35 ± 0.08	10.5 ± 0.8	7.8 ± 0.8	2.3 ± 0.4	261 ± 13
Media [mg kg ⁻¹]	4.01 ± 0.14	0.39 ± 0.03	9.5 ± 0.8	8.3 ± 0.8	2.3 ± 0.2	251 ± 3
Trazable	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí
% R.S.D.	4	9	11	12	9	1
U	0.7	0.11	1.5	2	0.6	21
% R	90	113	90	107	100	96
BCR-SES [mg kg ⁻¹]*	4.1 ± 0.2	0.36 ± 0.04	8.32 ± 0.5	8.0 ± 0.7	2.7 ± 0.3	264 ± 5
Media [mg kg ⁻¹]	4.1 ± 0.13	0.39 ± 0.03	9.6 ± 0.5	8.2 ± 0.8	2.3 ± 0.2	252 ± 7
Trazable	Sí	Sí	No	Sí	No	No
% R.S.D.	4	9	6	12	8	3
U	0.4	0.09	1.4	2	0.5	18
% R	100	108	115	103	85	95
BCR-SES largo plazo [mg kg ⁻¹]*	4.5 ± 0.6	0.37 ± 0.09	10.4 ± 0.4	8.2 ± 0.2	2.1 ± 0.5	259 ± 13
Media [mg kg ⁻¹]	4.1 ± 0.13	0.39 ± 0.03	9.6 ± 0.5	8.2 ± 0.8	2.3 ± 0.8	252 ± 7
Trazable	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí
% R.S.D.	4	9	6	12	8	3
U	0.7	0.12	1.4	2	0.6	22
% R	91	102	92	100	108	97
	BCR 701					
	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
SM&T-SES [mg kg ⁻¹]*	7.3 ± 0.3	2.26 ± 0.16	49.3 ± 1.7	15.4 ± 0.9	3.2 ± 0.2	205 ± 6
Media [mg kg ⁻¹]	7.0 ± 0.6	2.5 ± 0.2	49 ± 2	16.4 ± 0.3	3.6 ± 0.2	202 ± 4
Trazable	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí
% R.S.D.	10	9	5	2	7	2
U	1.8	0.6	5	1.3	0.7	12
% R	95	109	99	106	115	98
BCR-SES [mg kg ⁻¹]	-	-	-	-	-	-
Media [mg kg ⁻¹]	7.1 ± 0.5	2.4 ± 0.2	50 ± 2	16.2 ± 0.4	3.5 ± 0.2	203 ± 4
% R.S.D.	9	10	5	3	7	2

*Valores certificados

En el caso del BCR 701, la trazabilidad con respecto al SM&T-SES es buena para todos los elementos, apreciando un aumento de la reproducibilidad de las extracciones de todos los elementos, exceptuando el caso del Cd, con respecto a lo observado para el BCR 601 aplicando el mismo procedimiento. En el caso de los resultados del BCR-SES, la mencionada falta de resultados indicativos o certificados imposibilita la verificación de la trazabilidad y por tanto la validación de los resultados obtenidos que se proporcionan de todos modos a título informativo.

De esta forma, la primera etapa del procedimiento de extracción secuencial se encuentra validada tanto para el SM&T-SES, como para el BCR-SES que presenta resultados certificados a largo plazo y por

tanto es viable la aplicación de ambos SES, de forma que los resultados obtenidos al aplicarlo sobre muestras futuras serán comparables a los que podrían obtener otros laboratorios que hayan validado el mismo procedimiento y que lo lleven a cabo sobre las mismas muestras.

3.2.2.2. VALIDACIÓN DE LA FRACCIÓN REDUCIBLE

Como se ha comentado anteriormente en el apartado 1.6.2.4. y como consecuencia de los cambios introducidos en la metodología de extracción, en esta fracción surge la diferencia en la fraccionación obtenida por medio de ambos procedimientos para una misma muestra. Los valores que se muestran en la Tabla 3.6, una vez verificada la ausencia de resultados anómalos, permiten observar claramente las diferencias entre las cantidades extraídas en función de las condiciones de extracción del protocolo seguido.

La carencia de valores certificados para Cr y Cu en el BCR-SES, nos impide validar la eficiencia del procedimiento de extracción para estos metales empleando el BCR 601 al no poder determinar la trazabilidad correspondiente. Adicionalmente, del resto de elementos, únicamente Ni resulta trazable a dicho CRM empleando el BCR-SES. El ya mencionado envejecimiento del CRM y el consecuente cambio en la fraccionación de los elementos explican la falta de trazabilidad apreciada en el BCR 601. Por ello, el empleo de los valores certificados a largo plazo verifica la trazabilidad de los resultados experimentales de Cd, Ni y Zn con respecto al BCR-SES. No obstante, se observa una clara falta de trazabilidad para Pb, cuyo valor sin embargo, viene propuesto en el documento acreditativo de la certificación del CRM como indicativo dada la falta de reproducibilidad de la extracción para este elemento.

Dicha falta de reproducibilidad se encuentra asociada a variaciones de las condiciones de extracción como consecuencia de la variabilidad del pH del agente extractante y la consecuente diferencia en la recuperación de algunos elementos (Cu y Pb p. ej.). Por ello, es necesario demostrar la influencia del pH de la disolución extractante en la recuperación de los elementos de la muestra. Este pH, será influenciado por las propiedades ácido-básicas del residuo generado tras la primera etapa del SES. Tal y como se aprecia en la Figura 3.2, al variar el pH de la solución de cloruro de hidroxilamina entre 1 y 2, se observa una disminución de la cantidad extraída de Cr, Cu, Ni, Pb y Zn, mientras que Cd es menos sensible a la variación del pH. Un pH ácido del extractante inferior a 1,5, implica un $\Delta\text{pH}=0$ en el extracto generado, lo que implica que a estos pHs ácidos, el extractante es suficientemente tamponante como para que el BCR 601 no altere dichos valores de pH. En estas condiciones de

extracción, no se consume una gran parte de los protones de la disolución extractante en las reacciones de intercambio iónico asociadas a la capacidad de intercambio iónico remanente del residuo, por lo que los protones siguen estando disponibles para que se lleve a cabo el proceso redox y, por tanto, la disolución de los óxidos de hierro y manganeso.

Tabla 3.6. Resultados para la fracción reducible empleando el SM&T-SES y el BCR-SES para el BCR 601 y el BCR 701 n=8. Recuperación (% R). Los valores certificados o indicativos van acompañados de la incertidumbre total expandida asociada mientras que el valor experimental presenta el intervalo de confianza asociado. *No se proporcionan valores certificados de Cr y Cu para el BCR-SES normal o a largo plazo. El valor de Pb para el BCR-SES es indicativo.*

	BCR 601					
	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
SM&T-SES [mg kg ⁻¹]	3.9 ± 0.5	10.6 ± 0.9	73 ± 5	10.6 ± 1.2	205 ± 11	266 ± 17
Media [mg kg ⁻¹]	4.2 ± 0.6	10.0 ± 0.6	72 ± 2	10.0 ± 1.4	216 ± 4	275 ± 3
Trazable	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí
%R.S.D.	16	7	3	17	2	1
U	1.5	2	5	4	16	15
% R	108	89	98	95	105	102
BCR-SES [mg kg ⁻¹]*	3.08 ± 0.17	n.d. ^a	n.d.	6.0 ± 1.1	33 ± 10	182 ± 11
Media [mg kg ⁻¹]	3.34 ± 0.09	-	-	5.1 ± 0.5	19.1 ± 0.9	165 ± 2
Trazable	No			Sí	No	No
%R.S.D.	3			11	6	1
U	0.3			1.6	10	11
% R	108			85	56	91
BCR-SES largo plazo[mg kg ⁻¹]*	3.0 ± 1.0	n.d.	n.d.	5.6 ± 1.5	37 ± 19	175 ± 15
Media [mg kg ⁻¹]	3.34 ± 0.09	-	-	5.1 ± 0.5	19.1 ± 0.9	165 ± 2
Trazable.	Sí			Sí	No	Sí
%R.S.D.	3			11	6	1
U	1.0			1.9	19	15
% R	109			92	50	95
	BCR 701					
	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
SM&T-SES [mg kg ⁻¹]*	3.7 ± 0.3	46 ± 2	124 ± 3	26.6 ± 1.3	126 ± 3	114 ± 5
Media [mg kg ⁻¹]	3.51 ± 0.05	45.8 ± 0.3	121 ± 2	27.7 ± 0.3	120 ± 3	112 ± 2
Trazable	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí
% R.S.D.	2	1	2	1	3	2
U	0.4	2	7	2	9	6
% R	93	100	97	104	95	98
BCR-SES [mg kg ⁻¹]	-	-	-	-	-	-
Media [mg kg ⁻¹]	2.3 ± 0.2	7.2 ± 0.5	27 ± 2	10.2 ± 0.7	21.7 ± 1.4	51.1 ± 1.5
% R.S.D.	10	8	9	8	8	4

*Valores certificados

a) n.d. valores no disponibles

Sin embargo, a un pH inicial de 2, bajo las condiciones de extracción del BCR-SES, el residuo remanente de F1 es capaz de variar el pH de este extractante dada su inferior capacidad tamponante, observando un pH final de 3,65. Este valor de pH refleja el consumo de protones durante la reducción

de Mn(IV) así como por parte de la disolución de los óxidos de hierro y la propia materia orgánica.¹⁶ Este pH final variará dependiendo del tipo de muestra extraída, de su naturaleza química y de la relación sólido:volumen, empleada. Esto implica, una disponibilidad insuficiente de protones como para llevar a cabo de manera eficiente la extracción y disolución de los óxidos.

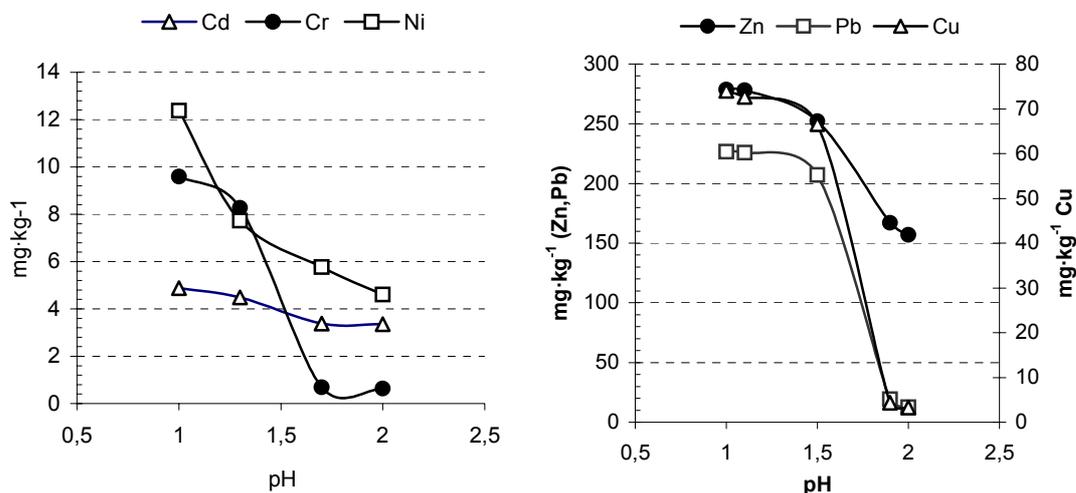


Figura 3.2. Influencia del pH del extractante en la extracción de metales durante la segunda etapa del BCR-SES aplicado sobre el BCR 601.

De este modo, se observa que el pH de la solución extractante es un factor crítico que determina la extractabilidad de los metales y que pequeñas variaciones en el pH de la solución pueden conducir a una considerable falta de reproducibilidad en la segunda etapa, de aquí la importancia de la correcta calibración del pHmetro. Por tanto, en busca de un aumento de la reproducibilidad de la extracción, se modificó el BCR-SES originando el SM&T-SES. Si al efecto del pH se le suma el aumento de la concentración del agente extractante en el SM&T-SES, es lógico que un ataque más efectivo sobre los oxihidróxidos cristalinos, formas amorfas etc., proporcionen una cantidad de metales extraída superior, así como una mayor capacidad tamponante. De hecho, al aplicar el SM&T-SES sobre el BCR 601 se obtiene una trazabilidad aceptable para todos los elementos considerados, al igual que la que se aprecia cuando se considera el BCR 701, siendo destacable nuevamente, la reducida variabilidad de las cantidades extraídas de cada elemento para el BCR 701 con respecto a la observada en el BCR 601, especialmente en el caso de Cd, Cr y Ni. En el caso del BCR 701, la carencia de resultados indicativos o certificados tanto en el certificado adjunto al material como en la bibliografía imposibilitan la evaluación de la trazabilidad de la extracción siguiendo el BCR-SES. Únicamente, puede apreciarse una falta de reproducibilidad superior a la obtenida en el SM&T-SES. Esto último se atribuye al efecto tamponante antes descrito.

Así, la segunda etapa del procedimiento de extracción secuencial se encuentra validada para ambos procedimientos con respecto al BCR 601 y solo para el SM&T-SES empleando el BCR 701, con lo que los resultados obtenidos para muestras futuras utilizando los mismos procedimientos, proporcionarán resultados reproducibles, fiables y dentro de los valores de incertidumbre considerados.

3.2.2.3. VALIDACIÓN DE LA FRACCIÓN OXIDABLE

Análogamente a lo observado en la fracción reducible, se llevó a cabo el estudio de la fracción oxidable. En la Tabla 3.7, una vez examinada la ausencia de datos anómalos y verificada la trazabilidad, pueden observarse las diferencias existentes entre ambos SES derivados de las diferentes condiciones experimentales en la fracción reducible que cambian la fraccionación de los elementos en estudio.

La tendencia general observada en esta fracción, es una ligera subestimación de todos los elementos, por lo que puede manifestarse que el ataque ha sido insuficiente y que aún resta material por atacar, el cual puede liberar la parte no lixiviada de los elementos correspondientes, como ya ha sido descrito en la bibliografía.^{17,18} El ataque insuficiente reducirá la reproducibilidad de esta etapa en comparación con la reproducibilidad de las etapas previas, tal y como se observa a partir del %R.S.D. de la Tabla 3.5 y la Tabla 3.6. Además, la progresiva pérdida de muestra, como consecuencia de la manipulación en las distintas etapas del proceso secuencial (lavados y separación del sedimento) reduce la cantidad de sedimento a atacar en las posteriores fracciones, lo que puede influir en la determinación de la trazabilidad

Por otra parte, es posible que algunos elementos, como por ejemplo el Ni, se vean afectados por el pH al que se lleva a cabo la segunda parte de la tercera etapa (NH_4AcO 1 M a $\text{pH}=2,00$). La solución de acetato de amonio a un pH ácido, se utiliza para evitar la readsorción de los metales de modo que favorece que estos se encuentren en solución, ayudados por una posible complejación con el ión acetato. Si al contrario, los valores de pH de los extractos son neutros o básicos los metales tienden a adsorberse sobre la superficie del sedimento, quedando poco disponibles para ser complejados por el ión acetato, con lo que se pierde la utilidad de este reactivo en esta etapa al intentar no favorecer la readsorción sobre el residuo generado a partir del sedimento inicial.

Tabla 3.7. Resultados para la fracción oxidable obtenidos tras la aplicación del SM&T-SES y BCR-SES sobre el BCR 601 y el BCR 701. n=8. Recuperación (%R). Los valores certificados o indicativos van acompañados de la incertidumbre total expandida asociada mientras que el valor experimental presenta el intervalo de confianza asociado. *No se proporcionan valores certificados de Cr, Cu y Zn para el BCR 601 empleando el BCR-SES.*

		BCR 601					
		Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
SM&T-SES [mg kg ⁻¹]		1.9 ± 1.4	14 ± 3	79 ± 9	6.0 ± 1.3	20 ± 6	106 ± 11
Media [mg kg ⁻¹]		1.52 ± 0.12	11.5 ± 1.0	76 ± 4	5.1 ± 0.5	17.3 ± 1.3	107 ± 7
Trazable		Sí	No	Sí	Sí	Sí	Sí
%R.S.D.		9	10	6	12	9	8
U		0.5	3	11	2	9	21
% R		79	80	97	81	88	101
BCR-SES [mg kg ⁻¹]*		1.8 ± 0.2	n.d. ^a	n.d.	8.5 ± 1.0	109 ± 13	n.d.
Media [mg kg ⁻¹]		1.70 ± 0.09	-	-	6.5 ± 0.9	98 ± 4	-
Trazable.		Sí			No	Sí	
%R.S.D.		6			17	5	
U		0.3			3	16	
% R		93			76	91	
BCR-SES largo plazo[mg kg ⁻¹]*		1.80 ± 0.17	n.d.	n.d.	6.7 ± 0.9	108 ± 19	n.d.
Media [mg kg ⁻¹]		1.70 ± 0.09	-	-	6.5 ± 0.9	98 ± 4	-
Trazable		Sí			Sí	Sí	
%R.S.D.		6			17	5	
U		0.3			3	21	
% R		94			96	90	
		BCR 701					
		Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
SM&T-SES [mg kg ⁻¹]*		0.27 ± 0.06	143 ± 7	55 ± 4	15.3 ± 0.9	9 ± 2	46 ± 4
Media [mg kg ⁻¹]		0.24 ± 0.02	139 ± 3	57.4 ± 0.3	15.8 ± 0.4	10.9 ± 0.5	50 ± 2
Trazable		Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí
% R.S.D.		10	3	1	3	5	5
U		0.2	11	4	2	3	5
% R		93	100	97	104	95	98
BCR-SES [mg kg ⁻¹]		-	-	-	-	-	-
Media [mg kg ⁻¹]		0.99±0.05	160 ± 9	115 ± 6	44 ± 2	51 ± 2	47 ± 2
% R.S.D.		6	7	6	5	5	5

*Valores certificados

a) n.d. valores no disponibles

Este residuo, está principalmente constituido por la matriz de los silicatos y por humus o productos de degradación de estos, resistentes a las fuertes condiciones oxidantes a la que ha sido sometido el sedimento en esta etapa, por lo que la readsorción de las trazas liberadas es altamente probable.

Considerando los resultados obtenidos, para el BCR 601, la carencia de valores certificados impide la verificación de la trazabilidad de los resultados experimentales de Cr, Cu y Zn empleando el BCR-SES. Respecto a los valores certificados, puede observarse que Cd y Pb son trazables, mientras que el Ni muestra solo una recuperación del 76 %. Sin embargo, al considerar los valores certificados a largo plazo, los tres elementos son trazables a los valores documentados en el BCR 601. En el caso de la

extracción del BCR 701, al igual que en caso de la fracción reducible, la falta de valores certificados impide la evaluación de la trazabilidad de los distintos elementos. Si se considera la fraccionación de ambos CRMs pero empleando el SM&T-SES puede apreciarse que mientras para el BCR 701 todos los elementos son trazables, para el BCR 601 se observa la falta de trazabilidad de Cr.

La falta de trazabilidad de este elemento en esta fracción, debe asociarse a las bajas concentraciones de Cr presente en el extracto del BCR 601, lo que hace necesaria su detección por ICP-MS. Esta detección se ve dificultada por la alta concentración de sólidos disueltos de la matriz que supera los límites admisibles para las soluciones a utilizar en ICP-MS (TDS < 0.2%). La necesaria dilución, dificulta la detección de bajas concentraciones de Cr (ppt). Más aún, teniendo en cuenta la presencia de restos de materia orgánica degradada en solución, es factible la formación de interferencias poliatómicas de carburo de argón ($^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$), las cuales dificultan la detección. Es por estas razones que la falta de trazabilidad, aunque poca, puede atribuirse a esta serie de dificultades. Es más, en algunos casos, dicha falta de trazabilidad y los errores asociados, deben atribuirse a la calibración o al hecho de trabajar muy cerca de los límites de detección de las técnicas instrumentales,¹⁹⁻²¹ más que a la aplicación del protocolo de extracción, como sería el presente caso.

De este modo, al igual que en etapas anteriores la aplicabilidad del SM&T-SES y el BCR-SES será viable para considerar la distribución de todos los elementos, a excepción del Cr, en la fracción oxidable, en matrices similares a las representadas por los CRMs seleccionados. Dicha aplicabilidad, al asegurarse la trazabilidad implicará la posible comparación con respecto a otros laboratorios que apliquen el mismo procedimiento sobre muestras similares.

3.2.3. VALIDACIÓN DE SES ACELERADOS

Tal y como se describe en el apartado 1.6.2.5., los SES se caracterizan por una elevada laboriosidad y lentitud en el tratamiento de muestra, convirtiéndose en un inconveniente para su aplicación rutinaria, dado el excesivo tiempo requerido para completar el procedimiento. De este modo, la aplicación de alternativas aceleradoras, tales como los procesos monoetapa o el empleo de los ultrasonidos, pueden considerarse como variantes prometedoras. Para la validación de los SES acelerados se emplean los mismos CRMs empleados en la validación del SES convencional, es decir el BCR 601 y el BCR 701, ambos representativos de muestras de sedimentos de lago con contenidos certificados o indicativos en las diferentes etapas de los distintos SES.

3.2.3.1. VALIDACIÓN DE LOS SES ACELERADOS POR PROCESOS MONOETAPA

Esta alternativa se basa en la simultaneidad del procedimiento de extracción, descrita en el apartado 2.7.7. En esta variante se validará el SM&T-SES respecto a los dos CRMs que presentan resultados certificados. Mientras, en el caso del BCR-SES, se validará con respecto al BCR 601, empleando los valores certificados a largo plazo por las causas anteriormente comentadas. La ausencia de resultados certificados o indicativos impide la utilización de los datos proporcionados por el BCR 701 en el BCR-SES. De todos modos, los resultados experimentales correspondientes a este SES se presentan a título informativo. Dada la simultaneidad del proceso monoetapa y lo común con respecto al proceso convencional, en términos de procedimiento experimental, la previa validación de la primera etapa de ambos SES, convencionalmente hablando, implica el no repetir el proceso de validación para los SES acelerados por procesos monoetapa. La ventaja que presentan los procesos monoetapa es que la primera fracción es idéntica entre sí y respecto al proceso convencional en ambos SES, de forma que al validarse con anterioridad dicha fracción no tiene sentido repetirla en este apartado. Previamente a la discusión de los resultados, cabe clarificar que los datos expuestos en la Tabla 3.8 y la Tabla 3.9, son los obtenidos tras sustraer la cantidad promedio liberada en las etapas anteriores con respecto al contenido liberado en los procesos monoetapa respectivos a cada fracción. Por otra parte, los porcentajes de recuperación expuestos hacen referencia, no al valor obtenido experimentalmente por el procedimiento convencional sino al valor certificado o indicativo proporcionado por el CRM.

3.2.3.1.1. VALIDACIÓN DE LA FRACCIÓN REDUCIBLE

A partir de los datos expuestos para ambos CRMs en la Tabla 3.8, puede observarse, especialmente para el BCR 601 al emplear ambos SES, una extracción en defecto de las cantidades de los diferentes metales con respecto a las obtenidas por el método convencional. Este hecho es lógico si se considera que parte del reactivo se consume atacando la fracción soluble en ácido, de forma que, dependiendo del contenido de esta fracción, la capacidad neutralizante de la muestra, el contenido de carbonatos, etc, puede generarse un defecto de extractante y por tanto una extracción deficiente.

Es más, este reactivo ha sido ampliamente criticado dado que las concentraciones a las que se emplea en el BCR-SES, provoca que gran parte de los metales asociados a la fracción reducible permanezcan sin ser extraídos.²² El mejor ejemplo lo proporciona el Pb en el CRM 601, el cual pierde la trazabilidad, a pesar de que el valor para el Pb sea indicativo. No obstante, a pesar del aumento de la concentración del extractante en el SM&T-SES, también existen pérdidas de trazabilidad, como por ejemplo la de Cu en el CRM 701, probablemente debidas al mismo motivo. El caso contrario es el mostrado por Ni,

donde la falta de trazabilidad en el SM&T-SES se debe a una extracción en exceso, probablemente debido a que el aumento de la acidez del extractante de la fracción reducible puede ser suficiente como para degradar una parte de la materia orgánica, de forma que se libere Ni, un elemento que se distribuye principalmente en las fracciones menos lábiles como la oxidable o la residual.

Con todo, se aprecia una buena trazabilidad con respecto a los diferentes CRMs al emplear el método acelerado por procesos monoetapa en la fracción reducible, resultando viable para elementos como Cd, Cr, Pb y Zn independientemente de la matriz considerada empleando el SM&T-SES. No obstante, la validez del método aplicado a la fraccionación de los contenidos de Cu y Ni dependerá de la matriz considerada. De este modo, en el caso del BCR-SES, dado lo limitado del número de elementos certificados y las carencias del reactivo extractante, la aplicabilidad se limita a Cd, Ni y Zn.

Tabla 3.8. Resultados para la fracción reducible empleando el BCR-SES y el SM&T-SES acelerado por procesos monoetapa para los BCR 601 y 701. n=4. Recuperación (R%). Los valores certificados o indicativos van acompañados de la incertidumbre total expandida asociada mientras que el valor experimental presenta el intervalo de confianza asociado.

	BCR 601					
	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
SM&T-SES [mg kg ⁻¹]	3.9 ± 0.5	10.6 ± 0.9	73 ± 5	10.6 ± 1.2	205 ± 11	266 ± 17
Media [mg kg ⁻¹]	3.2 ± 0.7	9.5 ± 0.6	67.4 ± 1.0	15.5 ± 1.0	193 ± 4	246 ± 9
Trazable	Sí	Sí	Sí	No	Sí	Sí
% R.S.D.	14	4	1	4	1	2
U	1.1	1.2	5	1.8	12	20
% R	81	90	93	146	94	93
BCR-SES largo plazo [mg kg ⁻¹]*	3.0 ± 1.0	n.d. ^a	n.d.	5.6 ± 1.5	37 ± 19	175 ± 15
Media [mg kg ⁻¹]	3.2 ± 0.2	-	-	5.1 ± 0.6	20 ± 2	162 ± 5
Trazable	Sí	-	-	Sí	No	Sí
% R.S.D.	4	-	-	7	6	2
U	1.0	-	-	2	9	17
% R	107	-	-	91	54	93
	BCR 701					
	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
SM&T-SES [mg kg ⁻¹]*	3.7 ± 0.3	46 ± 2	124 ± 3	26.6 ± 1.3	126 ± 3	114 ± 5
Media [mg kg ⁻¹]	3.6 ± 0.6	46.07 ± 0.08	103 ± 5	26 ± 4	122 ± 4	116 ± 5
Trazable	Sí	Sí	No	Sí	Sí	Sí
% R.S.D.	10	0	3	10	2	3
U	0.8	2	7	5	7	8
% R	95	101	83	99	97	102
BCR-SES [mg kg ⁻¹]	-	-	-	-	-	-
Media [mg kg ⁻¹]	4.0 ± 0.5	7.9 ± 0.8	22.7 ± 0.9	14.1 ± 1.1	22.9 ± 1.2	59.4 ± 4
% R.S.D.	8	9	4	7	5	6

*Valores certificados

a) n.d. valores no disponibles

3.2.3.1.2. VALIDACIÓN DE LA FRACCIÓN OXIDABLE

El principal inconveniente de los procesos monoetapa, es decir, el consumo del reactivo extractante por parte de todas las fracciones inatacadas de las muestras como consecuencia de la metodología experimental, debería ser considerable en esta fracción. Esto debería conducir a una notable falta de trazabilidad para la fracción oxidable. Sin embargo, la tendencia expuesta en el caso de la fracción reducible, no se aprecia tan claramente en esta fracción para el SM&T-SES, tal y como puede extraerse de los datos expuestos en la Tabla 3.9. Es más, aumenta el número de elementos trazables a los CRMs y los porcentajes de recuperación son menos deficientes. En concreto, solo hay que destacar la falta de trazabilidad de Ni para el BCR 701 debido a una ligera recuperación deficiente que puede ser atribuida más a un error experimental que al agotamiento del reactivo extractante, dados los porcentajes de recuperación para el resto de elementos.

Tabla 3.9. Resultados para la fracción oxidable empleando el BCR-SES y el SM&T-SES acelerado por procesos monoetapa para los BCR 601 y 701. n=4. Recuperación (%R). Los valores certificados o indicativos van acompañados de la incertidumbre total expandida asociada mientras que el valor experimental presenta el intervalo de confianza asociado.

	BCR 601					
	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
SM&T-SES [mg kg ⁻¹]	1.9 ± 1.4	14 ± 3	79 ± 9	6.0 ± 1.3	20 ± 6	106 ± 11
Media [mg kg ⁻¹]	1.91 ± 0.11	16.4 ± 0.9	85 ± 4	5.7 ± 0.9	22.2 ± 1.4	120 ± 9
Trazable	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí
% R.S.D.	4	3	3	10	4	5
U	1.3	3	10	1.7	6	17
% R	97	114	108	95	113	113
BCR-SES largo plazo [mg kg ⁻¹]*	1.80 ± 0.17	<i>n.d.^a</i>	<i>n.d.</i>	6.7 ± 0.9	108 ± 19	<i>n.d.</i>
Media [mg kg ⁻¹]	1.91 ± 0.10	-	-	16.1 ± 1.3	196 ± 8	-
Trazable	Sí			No	No	
% R.S.D.	3			5	3	
U	0.4			2	15	
% R	106			240	181	
	BCR 701					
	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
SM&T-SES [mg kg ⁻¹]*	0.27 ± 0.06	143 ± 7	55 ± 4	15.3 ± 0.9	9 ± 2	46 ± 4
Media [mg kg ⁻¹]	0.25 ± 0.03	135 ± 7	61 ± 6	13.2 ± 0.4	12 ± 2	45 ± 7
Trazable	Sí	Sí	Sí	No	Sí	Sí
% R.S.D.	8	3	6	2	10	9
U	0.1	13	9	1.2	4	10
% R	92	94	111	86	130	99
BCR-SES [mg kg ⁻¹]	-	-	-	-	-	-
Media [mg kg ⁻¹]	0.67 ± 0.09	159 ± 8	108 ± 6	45 ± 3	43 ± 3	49 ± 2
% R.S.D.	8	4	5	6	6	4

*Valores certificados

a) n.d. valores no disponibles

Por el contrario, si se considera la fraccionación del BCR 601 en el BCR-SES, se observa una sobreestimación de Ni y Pb. De hecho, el único elemento trazable que proporciona una recuperación cuantitativa y comparable a la del BCR-SES convencional es el Cd. Estas sobreestimaciones pueden entenderse si se considera la falta de extracción de la fracción reducible del BCR-SES, como consecuencia de la baja concentración del cloruro de hidroxilamina. De este modo, el peróxido de hidrógeno no solo es capaz de extraer las cantidades asociadas a la fracción oxidable sino también gran parte de los metales que no son extraídos en la fracción reducible, proporcionando las recuperaciones en exceso mostradas por Pb y Ni. En el caso del Cd, esto no se produce al ser un elemento más movilizable, principalmente distribuido en las fracciones más lábiles, siendo por tanto extraído con mayor facilidad.

Estos resultados demuestran la validez del SM&T-SES acelerado por procesos monoetapa para todos los elementos a excepción del Ni en la fracción oxidable. En el caso del Ni, la aplicabilidad dependerá de la matriz considerada. De nuevo, lo limitado del número de elementos certificados y las carencias mostradas por el extractante de la fracción previa limitan la aplicabilidad del BCR-SES al Cd.

3.2.3.2. VALIDACIÓN DE LOS SES ACELERADOS POR ULTRASONIDOS

Partiendo del empleo recomendado del SM&T-SES,²³ como consecuencia de la variación de la fraccionación de los elementos y por tanto de los contenidos certificados al envejecerse el CRM, es preferible la aplicación de este SES a la del BCR-SES. Por ello, esta variante acelerada seguirá únicamente las condiciones experimentales propuestas por el SM&T-SES. Concretamente las descritas en el experimental expuesto en el apartado 2.4.2.3. de esta memoria, cuya aplicación y resultados de la validación se detallan a continuación. Previamente a la discusión de los resultados, es necesario clarificar que los porcentajes de recuperación expuestos en las diferentes fracciones consideradas no se refieren al contenido extraído experimentalmente mediante el SES convencional sino a los valores certificados de cada etapa.

3.2.3.2.1. VALIDACIÓN DEL SM&T-SES MEDIANTE BAÑO DE ULTRASONIDOS

Una de las alternativas aceleradas por ultrasonidos consiste en la utilización de un baño de ultrasonidos. La validación de dicho método acelerado se centra en la verificación de la trazabilidad con respecto a los contenidos extraíbles del BCR 601. Las pruebas preliminares de optimización de las condiciones de sonicado del baño de ultrasonidos proporcionaron recuperaciones deficientes independientemente de la posición de los tubos de extracción dentro del baño. Dicha limitación también

ha sido observada en la bibliografía.²⁴ Si a ello le sumamos el hecho de unas extracciones deficientes generalizadas, independientemente del tiempo de sonicado, a excepción del Cu (ver Tabla 3.10), la aplicabilidad del SM&T-SES acelerado por baño de ultrasonidos se ve limitada dada la falta de trazabilidad.

Dicha deficiencia en la extracción hay que atribuirla a una disolución inefectiva en el tiempo de sonicado de las distintas fracciones. Estudios aparecidos en la bibliografía muestran que a pesar de aumentar el tiempo de sonicado, no se han obtenido mejores recuperaciones para elementos como Cu y Zn.²⁵ En definitiva, se trata de una metodología que presenta una ventaja con respecto a la aceleración por sonda de ultrasonidos, dado el beneficio que supondría la simultaneidad en el tratamiento de muestras que puede llevar a cabo el baño de ultrasonidos. Sin embargo, a pesar de la limitada trazabilidad, puede considerarse su aplicación al caso del Cu, el único elemento que presentan unas recuperaciones cuantitativas en las diferentes etapas a tiempos cortos, ya que con extrema facilidad proporciona recuperaciones en exceso.

Tabla 3.10. Concentraciones de metales [mg kg^{-1}] extraídas en función del tiempo de sonicación para el SM&T-SES acelerado por baño de ultrasonidos aplicado sobre el BCR 601. $n=4$. Recuperación (%R).

Etapa	Tiempo (min)	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
F1	SM&T-SES	4.5 ± 0.7	0.35 ± 0.08	10.5 ± 0.8	7.8 ± 0.8	2.3 ± 0.4	261 ± 13
	15	2.71 ± 0.19	0.15 ± 0.03	9.9 ± 0.2	5.3 ± 0.3	0.74 ± 0.05	182 ± 7
	% R	60	43	94	68	32	70
	60	3.1 ± 0.2	0.21 ± 0.03	11.2 ± 0.3	6.1 ± 0.3	1.34 ± 0.12	190 ± 9
	% R	69	60	107	78	58	73
	90	3.5 ± 0.3	0.25 ± 0.04	13.4 ± 0.3	6.5 ± 0.2	1.63 ± 0.09	205 ± 5
	% R	78	71	128	83	71	79
F2	SM&T-SES	3.9 ± 0.5	10.6 ± 0.9	73 ± 5	10.6 ± 1.2	205 ± 11	266 ± 17
	15	2.92 ± 0.15	7.3 ± 0.3	80 ± 3	6.2 ± 0.4	105 ± 6	111 ± 6
	% R	75	69	110	58	51	42
	60	3.1 ± 0.2	7.7 ± 0.2	92 ± 4	7.1 ± 0.3	135 ± 8	135 ± 4
	% R	79	73	126	67	66	51
	90	3.3 ± 0.2	8.1 ± 0.4	110 ± 4	8.0 ± 0.4	168 ± 11	176 ± 7
	% R	85	76	151	75	82	66
F3	SM&T-SES	1.9 ± 1.4	14 ± 3	79 ± 9	6.0 ± 1.3	20 ± 6	106 ± 11
	15	0.72 ± 0.04	8.4 ± 0.3	83 ± 5	3.4 ± 0.2	8.02 ± 0.07	56 ± 4
	% R	38	60	105	57	40	53
	60	1.10 ± 0.06	9.2 ± 0.4	90 ± 4	4.1 ± 0.2	11.0 ± 0.4	64 ± 4
	% R	58	66	114	68	55	60
	90	1.41 ± 0.07	9.6 ± 0.4	95 ± 4	4.6 ± 0.3	14.1 ± 0.3	72 ± 6
	% R	74	69	120	77	71	68

3.2.3.2.2. VALIDACIÓN DEL SM&T-SES MEDIANTE SONDA DE ULTRASONIDOS

Una vez observadas las limitaciones presentadas por la modalidad del baño de ultrasonidos, se pasa a validar la extracción acelerada por sonda de ultrasonidos. En el caso de esta variante acelerada, la validación se efectúa con respecto a dos CRMs, el BCR 601 y el BCR 701, empleando las condiciones de sonicado optimizadas por Pérez Cid²⁶ expuestas en el apartado 2.4.2.3.

3.2.3.2.2.1. VALIDACIÓN DE LA FRACCIÓN SOLUBLE EN ÁCIDO

Como puede observarse a partir de los datos expuestos en la Tabla 3.11, el BCR 701 presenta una trazabilidad superior a la del BCR 601 para un mayor número de elementos, obteniéndose recuperaciones cuantitativas para todos los elementos con la clara subestimación del Cu y una ligera sobreestimación del Ni. Este resultado es consecuencia del compromiso en las condiciones de sonicado. La modificación de dichas condiciones de compromiso pueden mejorar las recuperaciones de dichos elementos a costa de perder la trazabilidad del resto de elementos, por lo que las condiciones aplicadas se consideraron óptimas para dicho CRM dados los resultados globales obtenidos.²⁶

Tabla 3.11. Resultados para la fracción soluble en ácido empleando el SM&T-SES acelerado por sonda de ultrasonidos para los BCR 601 y 701. n=4. Recuperación (%R). Los valores certificados o indicativos van acompañados de la incertidumbre total expandida asociada mientras que el valor experimental presenta el intervalo de confianza asociado.

	BCR 601					
	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
SM&T-SES [mg·kg ⁻¹]	4.5 ± 0.7	0.35 ± 0.08	10.5 ± 0.8	7.8 ± 0.8	2.3 ± 0.4	261 ± 13
Media [mg·kg ⁻¹]	3.9 ± 0.2	0.77 ± 0.05	9.2 ± 1.6	4.5 ± 0.2	3.2 ± 0.2	184 ± 3
Trazable	Sí	No	Sí	No	No	No
% R.S.D.	3	4	11	3	4	1
U	0.7	0.09	5	0.8	0.4	13
% R	88	219	88	58	140	71
	BCR 701					
	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
SM&T-SES [mg·kg ⁻¹]*	7.3 ± 0.3	2.26 ± 0.16	49.3 ± 1.7	15.4 ± 0.9	3.2 ± 0.2	205 ± 6
Media [mg·kg ⁻¹]	7.6 ± 0.8	2.33 ± 0.05	19.9 ± 0.9	18.4 ± 0.6	2.8 ± 0.2	199.31 ± 0.12
Trazable	Sí	Sí	No	No	Sí	Sí
% R.S.D.	7	1	3	2	4	0
U	1.2	0.19	2	1.3	0.6	6
% R	104	103	40	119	88	97

*Valores certificados

Para el BCR 601, las condiciones de sonicado empleadas para elementos como el Cr y Pb pueden favorecer su extracción de fracciones posteriores como la reducible. Si a ello le sumamos las bajas

concentraciones correspondientes a la primera fracción, son lógicos los elevados porcentajes de recuperación resultantes de una extracción favorecida por los ultrasonidos y de ahí la falta de trazabilidad. Contrariamente, Ni y Zn probablemente necesiten unas condiciones más agresivas de sonicado para recuperar la totalidad de estos elementos asociados a la fracción soluble en ácido. No obstante, los resultados obtenidos para este CRM, se encuentran en consonancia con resultados obtenidos empleando distintas condiciones de sonicado.²⁷ De este modo, la aplicabilidad del SM&T-SES acelerado por ultrasonidos se encuentra limitado en esta etapa a 4 elementos si consideramos la matriz del BCR 701 o a un único elemento, el Cd si consideramos el promedio de ambas matrices propuestas, reduciendo considerablemente la utilidad de esta alternativa si se compara con el SES acelerado por procesos monoetapa.

3.2.3.2.2. VALIDACIÓN DE LA FRACCIÓN REDUCIBLE

En esta fracción, a partir de los datos expuestos en la Tabla 3.12, puede observarse una drástica reducción del número de elementos trazables al BCR 701. Concretamente, se pierde la trazabilidad de Cr, Ni, Pb y Zn, como consecuencia de unas recuperaciones en defecto bastante considerables, a excepción del Pb donde la falta de trazabilidad es bastante reducida.

Tabla 3.12. Resultados para la fracción reducible empleando el SM&T-SES acelerado por sonda de ultrasonidos para los BCR 601 y 701. n=4. Recuperación (%R). Los valores certificados o indicativos van acompañados de la incertidumbre total expandida asociada mientras que el valor experimental presenta el intervalo de confianza asociado.

BCR 601						
	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
SM&T-SES [mg kg ⁻¹]	3.9 ± 0.5	10.6 ± 0.9	73 ± 5	10.6 ± 1.2	205 ± 11	266 ± 17
Media [mg kg ⁻¹]	3.9 ± 0.6	7.7 ± 0.9	75.3 ± 0.7	7.00 ± 0.16	181 ± 3	188 ± 3
Trazable	Sí	No	Sí	No	No	No
% R.S.D.	10	7	1	1	1	1
U	1.0	1.5	5	1.1	11	16
% R	99	72	103	66	88	71
BCR 701						
	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
SM&T-SES [mg kg ⁻¹]*	3.7 ± 0.3	46 ± 2	124 ± 3	26.6 ± 1.3	126 ± 3	114 ± 5
Media [mg kg ⁻¹]	3.4 ± 0.3	31 ± 3	122 ± 6	15.9 ± 1.3	115 ± 3	70.6 ± 1.9
Trazable	Sí	No	Sí	No	No	No
% R.S.D.	6	6	3	5	2	2
U	0.6	4	10	2	6	6
% R	89	68	98	60	92	62

*Valores certificados

En el caso del BCR 601, análogamente a lo observado en el caso de la fracción soluble en ácido, únicamente Cd y Cu son trazables al CRM y como en el caso del BCR 701 la falta de trazabilidad para Pb es reducida, mientras que Cr, Ni y Zn presentan la misma tendencia observada en el BCR 701. Dichas subestimaciones han de asociarse a las condiciones de sonicado empleadas, cuya nueva optimización podría conducir a la pérdida de trazabilidad de otros elementos. En este caso, existe un consenso de los resultados obtenidos para ambos CRMs, de modo que la aplicabilidad del SES acelerado se limita a Cd y Cu. Los valores obtenidos son comparables a los expuestos por el proceso convencional, independientemente de la matriz considerada, pero nuevamente inferior a la trazabilidad general obtenida por medio de los procesos monoetapa.

3.2.3.2.2.3. VALIDACIÓN DE LA FRACCIÓN OXIDABLE

La aplicación de los ultrasonidos para la extracción de los metales asociados a esta fracción aumenta el número de elementos trazables a los correspondientes CRMs, a diferencia de lo sucedido en la fracción reducible, ver Tabla 3.13.

Tabla 3.13. Resultados para la fracción oxidable empleando el SM&T-SES acelerado por sonda ultrasonidos para los BCR 601 y 701. n=4. Recuperación (%R). Los valores certificados o indicativos van acompañados de la incertidumbre total expandida asociada mientras que el valor experimental presenta el intervalo de confianza asociado.

	BCR 601					
	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
SM&T-SES [mg kg ⁻¹]	1.9 ± 1.4	14 ± 3	79 ± 9	6.0 ± 1.3	20 ± 6	106 ± 11
Media [mg kg ⁻¹]	1.5 ± 0.08	10.6 ± 0.6	76 ± 6	3.50 ± 0.14	15.2 ± 1.2	73.7 ± 1.0
Trazable	Sí	No	Sí	No	Sí	No
% R.S.D.	3	4	5	3	5	1
U	1.3	2	12	1.2	6	10
% R	76	74	97	58	77	70
	BCR 701					
	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
SM&T-SES [mg kg ⁻¹]*	0.27 ± 0.06	143 ± 7	55 ± 4	15.3 ± 0.9	9 ± 2	46 ± 4
Media [mg kg ⁻¹]	0.33 ± 0.03	126 ± 3	68 ± 0.8	14.2 ± 1.4	8.2 ± 1.2	49 ± 5
Trazable	Sí	No	No	Sí	Sí	Sí
% R.S.D.	6	1	1	6	9	6
U	0.2	9	4	1.0	3	8
% R	119	88	123	93	89	108

*Valores certificados

En concreto, para el BCR 701, se recupera la trazabilidad de Pb y Zn, incluso la de Ni, perdiéndose no obstante la de Cu como consecuencia de una recuperación excesiva por un posible ataque eficiente sobre el contenido de la fracción residual. Adicionalmente, Cr continua siendo no trazable debido a una

recuperación en ligero defecto. En este caso, un tiempo de sonicado superior podría haber mejorado la recuperación de Cr, dada la consabida lenta cinética de extracción de este elemento, aunque en contrapartida podría padecerse una pérdida de trazabilidad de elementos como el Cd que podrían extraerse en exceso.

En el caso del BCR 601, se mantiene la trazabilidad de Cd y Cu, ganando la de Pb a pesar de una recuperación que se aproxima al límite inferior del intervalo de confianza. En el caso de los elementos no trazables, la falta de eficiencia de las condiciones de sonicado explica la falta de trazabilidad, ya observada por otros autores en esta fracción.²⁸

En este caso, para la fracción oxidable, considerando los resultados promedio para ambos CRMs, el procedimiento acelerado sería viable para dos elementos Cd y Pb independientemente de la matriz considerada al solaparse los intervalos de confianza del resultado experimental y los valores certificados o indicativos. Mientras, la viabilidad de la extracción acelerada por ultrasonidos para Cu, Ni y Zn dependerá del tipo de matriz en estudio.

3.2.3.3. COMPARACIÓN DE SES ACELERADOS

Dicha comparación se encuentra limitada al SM&T-SES, dado la carencia de datos para el BCR-SES acelerado por ultrasonidos. Sin llegar a ser comparable la reducción del tiempo necesario para completar el SM&T-SES por medio de la variante de ultrasonidos, la superior trazabilidad obtenida por la variante de procesos monoetapa, para los distintos elementos en las distintas etapas, sugiere la aplicación preferente de este último. En parte, se consigue una reducción significativa del tiempo necesario para completar el SES, pasando de 51 horas a 19 horas. Es decir, 16 horas, denominador común de todas las fracciones del SES, más 3 horas adicionales de digestión con el peróxido de hidrógeno en la fracción oxidable.

En el caso de la variante por ultrasonidos, los resultados son buenos para diferentes elementos en las distintas etapas, careciendo sin embargo de uniformidad a lo largo de las diferentes fracciones. Este hecho, debe atribuirse al papel que juega la matriz de la muestra en la eficiencia de la extracción a partir de las condiciones de compromiso empleadas.²⁵ De este modo, la variante de ultrasonidos se encontraría limitada únicamente, a la fraccionación completa del Cd en matrices similares a la de los CRMs, reduciendo considerablemente el tiempo de tratamiento de las muestras hasta sólo 1 hora.

No obstante, si se considera la evaluación del total de las cantidades movilizables, ver Tabla 3.14, la comparación de ambos SES acelerados, ya sea por sonda de ultrasonidos o por procesos monoetapa, con respecto al SM&T-SES convencional, proporciona resultados totalmente comparables en términos de porcentaje de recuperación, con la excepción de Ni, debido a unas recuperaciones deficientes de este metal en todas las fracciones.²⁸ De este modo, globalmente, la utilidad de la sonda de ultrasonidos como procedimiento alternativo se incrementa al proporcionar rápidamente resultados cualitativos referentes a la movilidad global de los contaminantes, facilitando así su implantación rutinaria como una metodología de rastreo.

Tabla 3.14. Resumen del contenido total extraíble [$\Sigma F1,F2,F3$] ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) para el BCR 701 y 601 por el proceso convencional y las versiones aceleradas del SM&T-SES. La recuperación (% R) se calcula como la relación entre el contenido extraído utilizando el proceso acelerado y el contenido extraído utilizando el proceso convencional.

CRM/SES		Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
BCR 701	Convencional	10.7 ± 1.5	188 ± 8	227 ± 12	59.9 ± 1.3	135 ± 5	360 ± 10
	Monoetapa	10.8 ± 0.5	187 ± 10	213 ± 8	56.1 ± 0.9	138 ± 5	363 ± 14
	% R	101	100	94	94	103	100
	Ultrasonido	11.3 ± 0.8	159 ± 5	209 ± 7	48.5 ± 1.5	126 ± 4	322 ± 2
	% R	105	85	92	81	94	89
BCR 601	Convencional	9.4 ± 0.3	23.8 ± 0.5	152 ± 3	26.4 ± 0.6	229 ± 16	600 ± 14
	Monoetapa	9.0 ± 0.9	27.8 ± 1.4	162 ± 6	29 ± 2	218 ± 6	614 ± 10
	% R	96	117	107	113	95	102
	Ultrasonido	9.3 ± 0.7	19.1 ± 0.6	160 ± 7	15.0 ± 0.3	199.7 ± 1.3	445 ± 4
	% R	99	80	105	57	87	74

Gráficamente y a modo de resumen, a partir de los patrones de fraccionamiento de las diferentes variantes del SM&T-SES validadas y expuestas en la Figura 3.3, puede observarse aquellos elementos para los que los resultados son comparables independientemente del tipo de matriz caracterizada o método empleado. Este es el caso de Cd y Cu, mientras que en el resto de los elementos, la aplicación de los ultrasonidos implica la introducción de un artefacto lo suficientemente influyente como para que la fraccionación de dichos elementos se vea alterada, reduciéndose la comparabilidad a una de las matrices. No obstante, parece observarse que el efecto de los ultrasonidos es más influyente en el caso de la matriz del BCR 601 para un mayor número de elementos que en el caso de la matriz representada por el BCR 701.

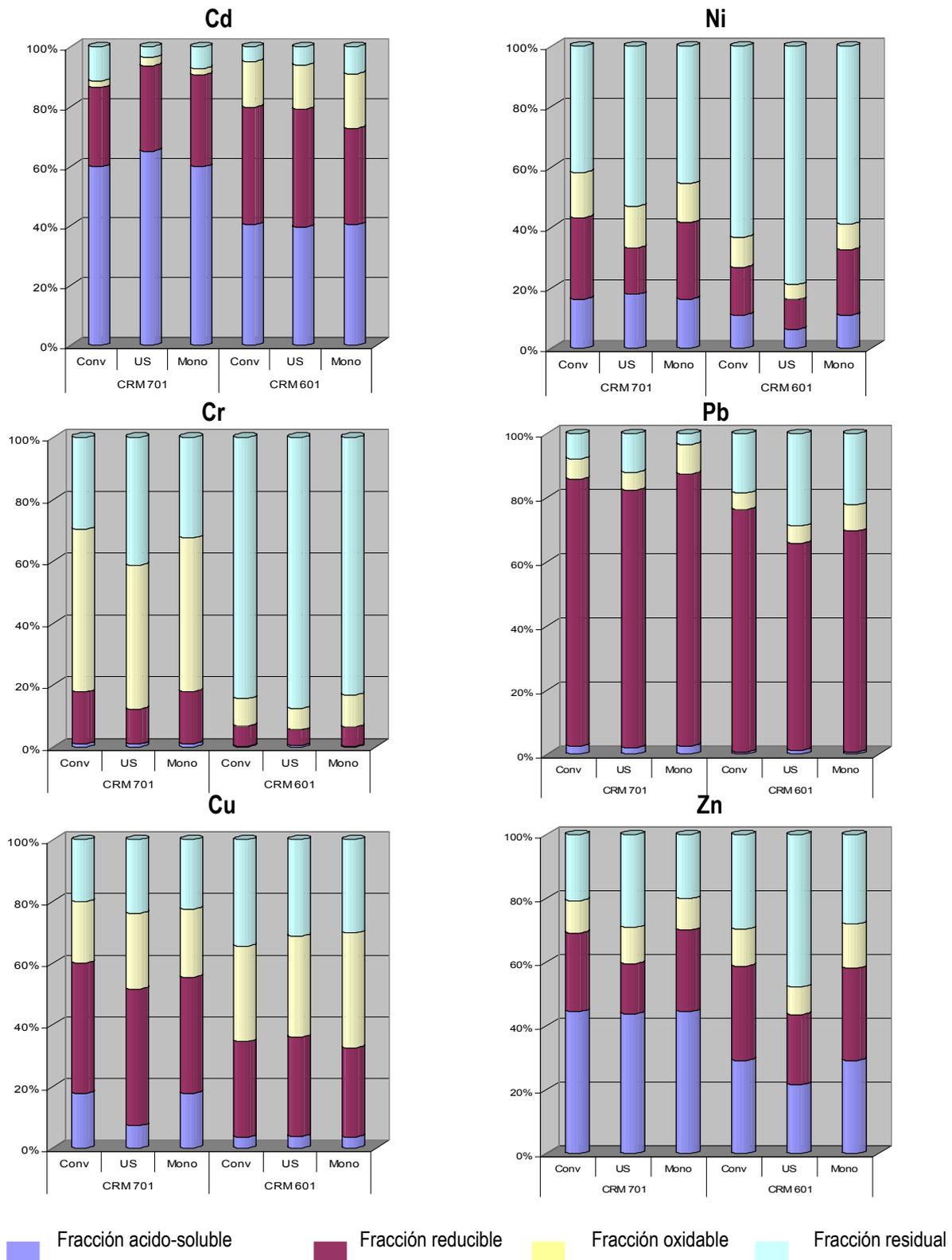


Figura 3.3. Comparativa de la fraccionación convencional de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn en el BCR 601 y 701, empleando el SM&T-SES convencional (Conv) con respecto a las variantes aceleradas de dicho proceso empleando la metodología monoetapa (Mono) o la de sonda de ultrasonidos (US).

3.2.4. VALIDACIÓN DEL CONTENIDO PSEUDOTOTAL

Tal y como se describió en el apartado 2.7.5. y el apartado 2.7.6., se obtienen los extractos representativos del contenido pseudototal mediante el proceso convencional o el proceso acelerado por microondas. La validación de ambos procedimientos de pseudodigestión, se llevó a cabo mediante materiales de referencia certificados representativos de muestras de suelos y sedimentos con contenidos pseudototales certificados, concretamente, el BCR 141R y el BCR 601, respectivamente.

3.2.4.1. MÉTODO DE DIGESTIÓN CONVENCIONAL POR REFLUJO

Los resultados obtenidos por el método convencional de reflujo para el BCR 141R²⁹ y el BCR 601³⁰ fueron empleados para efectuar posteriormente la comparación con el método optimizado de pseudodigestión acelerada por microondas. En el caso del procedimiento convencional de reflujo, los test estadísticos y la verificación de la trazabilidad nos muestra que todos los elementos son trazables a ambos CRMs, excepto Cr, tal y como se muestra en la Tabla 3.15.

Tabla 3.15. Aplicación del método de reflujo a los CRMs, BCR 141R y BCR 601, para n=4. Los valores certificados van acompañados por la incertidumbre total expandida asociada mientras que los valores experimentales presentan el intervalo de confianza asociado.

		APLICACIÓN DEL REFLUJO					
		Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
BCR 141R	Certificado[mg · kg ⁻¹]	14,0 ± 0,4	138 ± 5	47 ± 2	94 ± 5	51 ± 2	270 ± 8
	Media [mg · kg ⁻¹]	14,5 ± 1,0	114 ± 7	47 ± 5	97 ± 7	53 ± 6	259 ± 13
	% R	103	83	100	104	104	96
	Trazable	Sí	No	Sí	Sí	Sí	Sí
	U	1,1	13	5	13	6	24
BCR 601	Certificado[mg · kg ⁻¹]	11.5 ± 1.9	112 ± 10	230 ± 15	79 ± 7	288 ± 52	833 ± 17
	Media [mg · kg ⁻¹]	9.9 ± 0.6	96 ± 4	231 ± 7	80 ± 3	292 ± 5	833 ± 5
	% R	86	85	101	102	101	100
	Trazable	Sí	No	Sí	Sí	Sí	Sí
	U	5	14	37	17	129	42

Dicha falta de trazabilidad, puede ser debida a que las condiciones de reflujo a presión atmosférica no sean totalmente favorables como para liberar todo el Cr, principalmente, el que se encuentra asociado a la matriz de los aluminosilicatos.³¹ Por otra parte, la lenta cinética de digestión de Cr implica que sean necesarias condiciones más drásticas o un mayor tiempo de reflujo para liberarlo de forma cuantitativa.³² No obstante, hay que considerar, que quizás las condiciones óptimas de reflujo deban ser distintas a las expuestas en el protocolo ISO 11466 para obtener recuperaciones cuantitativas de Cr, lo que puede provocar una sobreestimación del resto de elementos, por lo que las condiciones de

reflujo serán diferentes para cada elemento, y por tanto, deban seleccionarse las mejores condiciones de compromiso.

De los datos expuestos en la Tabla 3.15, podría resultar anómala la incertidumbre asociada a elementos como el Pb o Zn para el BCR 601. No obstante, los valores obtenidos, contienen una contribución elevada de la propia incertidumbre de estos elementos en el CRM original, la cual contribuye a la incertidumbre total expandida.

La metodología de reflujo no solo se aplicó sobre la muestra original sino también sobre el residuo generado por las extracciones secuenciales, una vez se han eliminado la fracción soluble en ácido, la reducible y la oxidable. La comparación de la suma de todos los extractos, incluida la digestión del residuo, con respecto al valor obtenido por la pseudodigestión por reflujo de la muestra inicial, nos da una idea del error relativo que se comete dependiendo del procedimiento de pseudodigestión empleado. De los resultados de la Tabla 3.16, considerando los valores pseudototales trazables para todos los elementos, excepto Cr, puede observarse que el error relativo es más reducido para el BCR 601 que para el BCR 141R.

Tabla 3.16. Comparación de los resultados obtenidos siguiendo el protocolo de extracción secuencial del SM&T-SES y el protocolo de extracción con agua regia mediante el método de reflujo para el BCR 141R y 601. [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$].

CRM/Fracción	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
BCR 141R						
Ácido sol.	3.5 ± 0.4	0.18 ± 0.05	0.37 ± 0.05	5.6 ± 0.6	0.48 ± 0.07	13 ± 3
Reducible	7.0 ± 1.1	23 ± 2	9.7 ± 1.0	28 ± 2	32 ± 2	106 ± 16
Oxidable	0.41 ± 0.10	26.1 ± 0.4	6.0 ± 0.8	25 ± 5	4.6 ± 0.2	25 ± 3
Residuo	1.5 ± 0.2	96 ± 5	29 ± 2	33 ± 3	8.2 ± 0.7	135 ± 7
Σ 3 etapas + residuo	12.4 ± 1.3	145 ± 3	45 ± 2	92 ± 3	45.3 ± 1.7	279 ± 5
Pseudototal	14.5 ± 1.0	114 ± 7	47 ± 5	97 ± 7	53 ± 6	259 ± 13
Error relativo (%)	-14	27	-4	-6	-15	8
BCR 601						
Ácido sol.	4.01 ± 0.14	0.39 ± 0.03	9.5 ± 0.8	8.3 ± 0.8	2.3 ± 0.2	251 ± 3
Reducible	4.2 ± 0.6	10.0 ± 0.6	72 ± 2	10.0 ± 1.4	216 ± 4	275 ± 3
Oxidable	1.52 ± 0.12	11.5 ± 1.0	76 ± 4	5.1 ± 0.5	17.3 ± 1.3	107 ± 7
Residuo	0.52 ± 0.04	127 ± 7	78 ± 5	55 ± 2	49 ± 4	188 ± 6
Σ 3 etapas + residuo	10.2 ± 0.9	149 ± 3	236 ± 3	78 ± 2	285 ± 3	821 ± 4
Pseudototal	9.9 ± 0.6	96 ± 4	231 ± 7	80 ± 3	292 ± 5	833 ± 5
Error relativo (%)	4	55	1.9	-3	-3	-1.4

Las explicaciones deben atribuirse a la diferente constitución de la matriz, ya que mientras en el BCR 601, un sedimento, se caracterizará por una matriz menos consolidada y por tanto más fácilmente digerible, en el BCR 141R, una matriz representativa de un suelo calcáreo, la digestión presentará más

dificultades y por tanto una mayor variabilidad. Concretamente, el error relativo resulta significativo para Cd y Pb en el caso del BCR 141R, mientras que ningún elemento, excepto Cr, el elemento no trazable, presentan errores significativos en el caso del BCR 601.

Por otra parte, este factor indica que la opción más viable experimentalmente, es la obtención de la fracción residual por diferencia de la suma de los contenidos extraíbles con respecto al contenido pseudototal de la muestra inicial. La evaluación de dicha fracción residual directamente sobre el residuo generado tras las tres etapas previas del SES, implican una elevada acumulación de errores experimentales contribuyentes en gran medida al error relativo observado.

3.2.4.2. MÉTODO DE DIGESTIÓN ACELERADO POR MICROONDAS.

Alternativamente al proceso de reflujo, se ha aplicado la pseudodigestión acelerada por microondas en busca de una reducción del tiempo de tratamiento de las muestras, así como de la peligrosidad asociada a las digestiones en abierto o la contaminación cruzada de las muestras. El proceso alternativo, adicionalmente favorece el procesamiento de un número de muestras más elevado y una reducción en el consumo de reactivos. No obstante, dicha metodología tiene una serie de limitaciones, ya que es aplicable a muestras que poseen un contenido de materia orgánica inferior al 20 %. De lo contrario, pueden producirse sobrepresiones que conducen a una pérdida de muestra.³³

Como se comentó en el apartado 2.7.6., es necesario efectuar una optimización del proceso de pseudodigestión empleando un diseño de experimentos con el objetivo de determinar que variables ejercen una mayor influencia sobre el porcentaje de recuperación, ajustando los valores de dichas variables para obtener una recuperación eficiente, reduciendo el tiempo de digestión y obteniendo unos costes globales inferiores.

Se empleó un diseño de 3 factores y tres niveles por factor. Se trata de un diseño compuesto centrado en las caras en el que adicionalmente se emplearon tres puntos centrales. Dichos puntos centrales poseen una doble función, ya que por una parte son empleados para evaluar la precisión y reproducibilidad del método, es decir el error experimental, y por otra proteger contra efectos cuadráticos que desvíen de manera importante la linealidad del efecto de los factores, en cuyo caso, la validez del modelo ajustado se reduciría considerablemente.³⁴ En total, son necesarios efectuar 17 experimentos representativos de las condiciones expuestas en la Tabla 3.17, los cuales se efectúan en un orden aleatorio y por triplicado, empleando el CRM BCR 141R en cada experimento. Con ello se

consigue obtener una indicación de la variabilidad y reproducibilidad de los experimentos, así como de la uniformidad de las variables, reduciendo en cierto modo, la probabilidad de conclusiones erróneas. Como variable de respuesta, se emplea el promedio de la recuperación de los distintos elementos en las diferentes pseudodigestiones.

Tabla 3.17. Resumen de los niveles de los factores empleados en el diseño de experimentos para la pseudodigestión de muestras con matriz geológica (CRM BCR 141R).

Parámetro	Nivel		
	Bajo	Medio	Alto
Tiempo ^a (min)	2	10	15
Relación volumen:sólido (ml g ⁻¹)	10	40	70
Temperatura ^b (C)	150	175	200

^a Durante el que se mantiene la máxima temperatura de digestión

^b Temperatura máxima de digestión

El análisis del modelo ajustado indicó que ninguna recuperación poseía una falta de ajuste significativa al modelo y que la proporción de la variabilidad total explicada por el modelo ajustado al número de factores del diseño, para las distintas variables, era aceptable. Esta superó en la mayoría de casos el 87%, con la excepción de Zn, en cuyo caso, se reducía a un 81%. Por otra parte, la capacidad del modelo ajustado para predecir la variabilidad de la recuperación de los distintos metales para nuevos datos, resultó nuevamente aceptable a excepción de Zn. En cuanto al efecto de los factores estudiados, todos resultan positivos, aumentándose la recuperación al aumentar el valor de los factores. La relación volumen:sólido presentó la mayor contribución porcentual a la variabilidad explicada por el modelo para los distintos elementos, seguido en orden de importancia, por el tiempo de mantenimiento de la temperatura de digestión. El otro factor estudiado, la temperatura máxima de digestión, fue el siguiente en orden de importancia para Cd, Ni y Pb, mientras que para Cr, Cu o Zn, las interacciones entre los factores fueron más importantes y significativas que dicho factor. Sin embargo, dichas interacciones, al no ser negativas, no inducen a una inversión del valor significativo a aplicar del factor seleccionado, reduciendo únicamente y de forma leve, el nivel final de la combinación de factores empleados. Es decir, las pseudodigestiones no se efectuarían a los valores máximos de los distintos factores, dado que inducirían recuperaciones en exceso de los distintos elementos con respecto al método convencional. Por ello, las recuperaciones eficientes se obtendrán bajo condiciones intermedias de alguno de los factores.

La verificación y diagnóstico del diseño de experimentos y el modelo ajustado se deduce de la estimación de la distribución normal de los residuales para las recuperaciones de los distintos

elementos, así como la distribución de estos en función del orden del experimento, no observándose pautas apreciables que invaliden dicho modelo. En cuanto a la estimación de la variabilidad de los residuales en función del factor considerado y de los niveles a los que éstos se encuentran presentes, es posible observar que la variabilidad más alta para el factor temperatura se obtiene en el nivel más alto para elementos como Cd, Cr, Pb y Zn, bajo en el Cu y medio en el Ni. Para el factor tiempo, en el nivel medio para Cd, Cr, Ni y Zn y bajo en Cu y Pb. Finalmente, para el factor relación, en el nivel alto para todos los elementos con la excepción de Cu, que presenta la mayor variabilidad en el nivel bajo.

De la Figura 3.4 a la Figura 3.6, se representan las gráficas de contorno de las superficies de respuesta resultantes del modelo ajustado para los porcentajes de recuperación de los distintos elementos, como función del tiempo y la temperatura de digestión para cada relación volumen:sólido. Dichas representaciones permiten una visualización rápida y comprensiva de la variación de los factores estudiados y su influencia sobre los porcentajes de recuperación de los elementos considerados. En caso de necesitar una aplicación del método acelerado de pseudodigestión, de forma rutinaria sobre una matriz controlada en un proceso repetitivo de análisis, sería necesario profundizar en la optimización del método de pseudodigestión. Para ello, empleando la superficie de respuesta, se procedería a encontrar el punto óptimo de las condiciones a emplear, empleando el método más habitual, el método del ascenso de la pendiente más pronunciada.³⁵ Mediante dicho método se determina la región del espacio de los factores influyentes que satisfacen las especificaciones óptimas de la operación. No obstante, en el presente estudio, dada la variabilidad geológica de las muestras que se van a emplear, conocer la influencia de las variables en el proceso acelerado de pseudodigestión, prevalece sobre una optimización adicional diferente para cada una de las distintas matrices estudiadas.

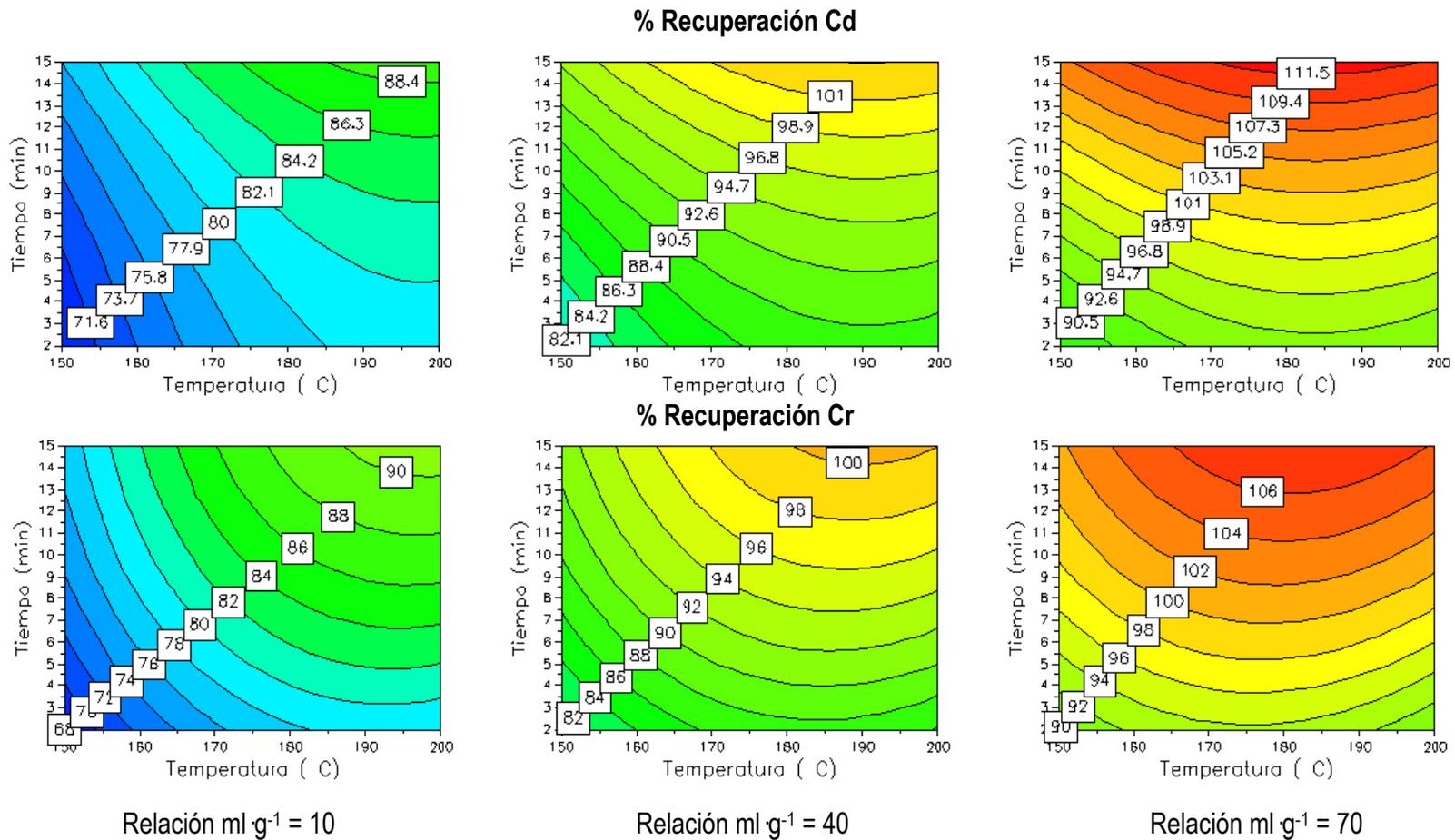


Figura 3.4. Mapas de contorno para la optimización de la pseudodigestión de Cd y Cr en el CRM BCR 141R siguiendo la variación del % de recuperación en función de las variables tiempo, temperatura y relación volumen:sólido.

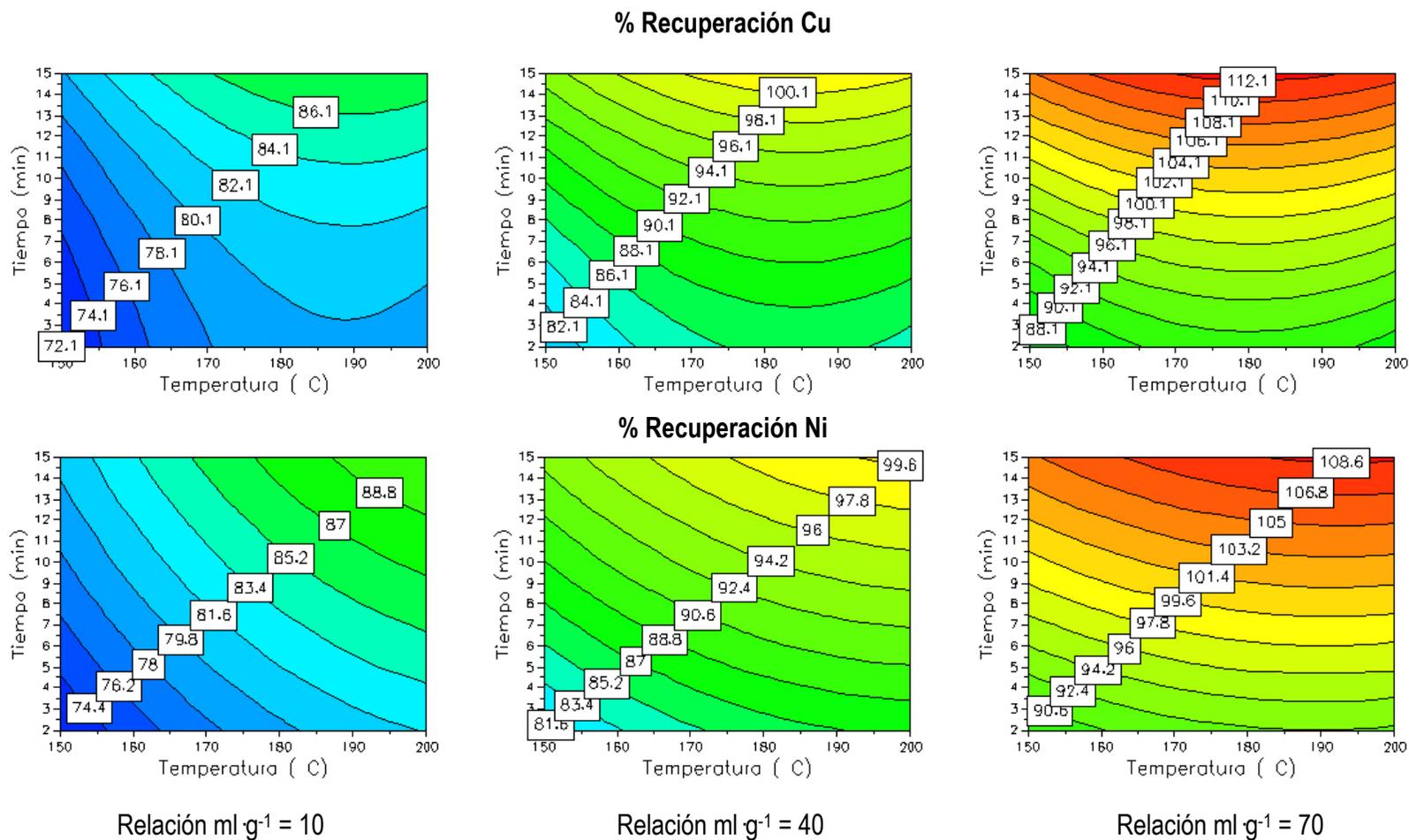


Figura 3.5. Mapas de contorno para la optimización de la pseudodigestión de Cu y Ni en el CRM BCR 141R siguiendo la variación del % de recuperación en función de las variables tiempo, temperatura y relación volumen: sólido.

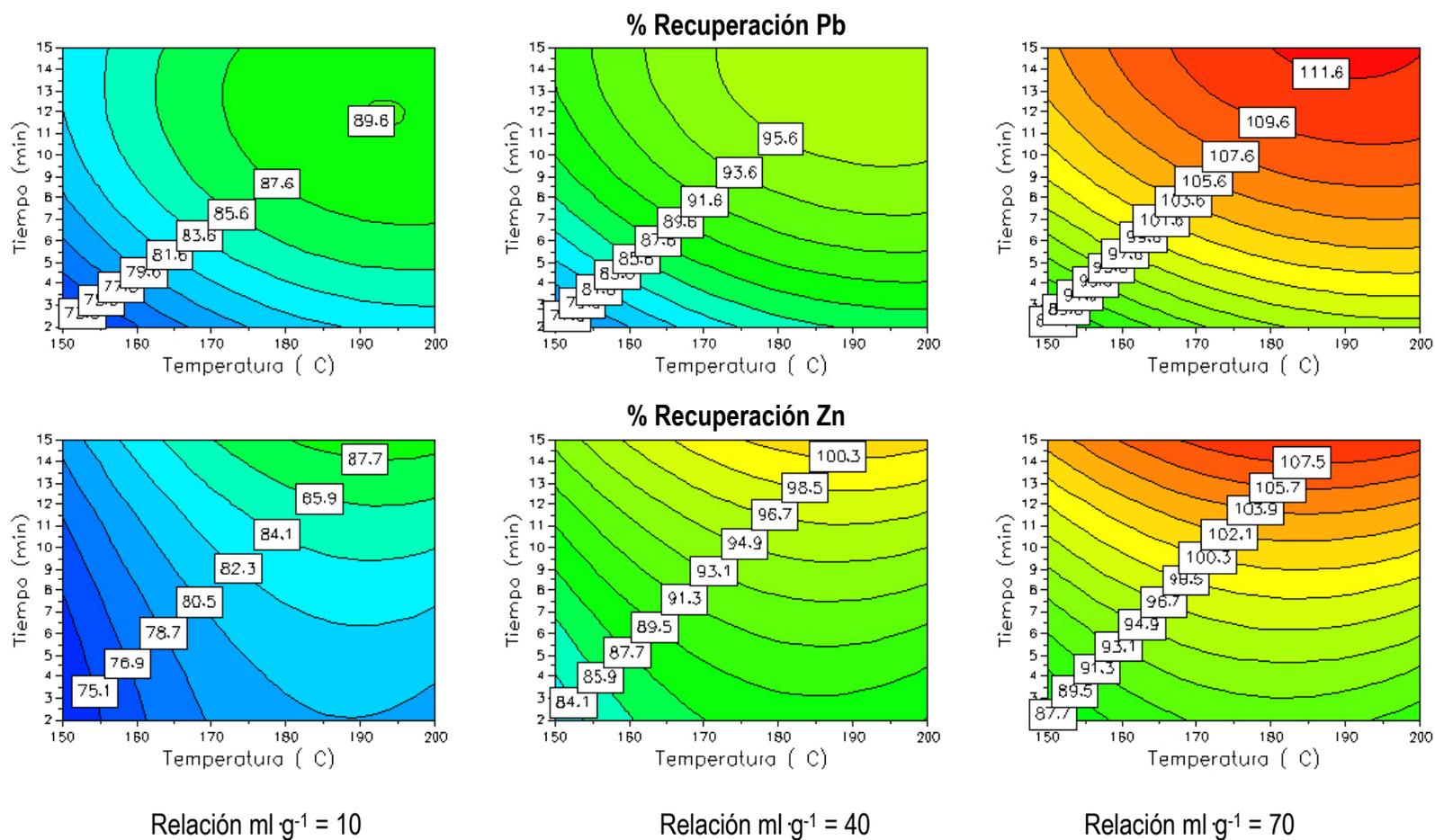


Figura 3.6. Mapas de contorno para la optimización de la pseudodigestión de Pb y Zn en el CRM BCR 141R siguiendo la variación del % de recuperación en función de las variables tiempo, temperatura y relación volumen: sólido.

Comentando más detalladamente los factores analizados, la tendencia generalizada es un aumento de la eficiencia de la digestión, al aumentar la temperatura, el tiempo de digestión y el volumen de ácidos respecto a una masa fija de muestra. No obstante, hay que especificar que cuando hay un exceso de ácidos, el empleo de temperaturas de digestión elevadas extraerá en exceso la mayoría de elementos con respecto al valor certificado. Esto es debido a un ataque eficiente sobre la matriz de aluminosilicatos que por el procedimiento convencional no se ve atacada. Al contrario, temperaturas, tiempos y relación volumen:sólido reducidas, implican una recuperación en defecto al no atacarse de forma eficiente la muestra. Dependiendo de las prioridades del laboratorio, si se prima un aumento de la durabilidad del material empleado en las digestiones, se empleará una relación de digestión elevada, consiguiendo recuperaciones cuantitativas en 10 minutos y temperaturas de digestión reducidas, alrededor de 175 C. Por el contrario, si lo que se desea es reducir el gasto de reactivos empleados en las digestiones, deberá aumentarse el tiempo y la temperatura a la que se ve sometida una mezcla digestora intermedia para obtener recuperaciones cuantitativas cercanas al 100%. No obstante, dichas recuperaciones, no son obtenidas para todos los elementos, tal y como ejemplifica el Pb. En el caso de las mezclas digestoras reducidas ($10 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$), independientemente del tiempo y temperatura de análisis, los resultados distan de obtener recuperaciones eficientes. Adicionalmente, presentan el inconveniente de un volumen muy limitado de ácidos lo que contradice las especificaciones y requisitos del funcionamiento del microondas analítico. En resumen, se seleccionan unas condiciones de compromiso en función de la disponibilidad de reactivos o vida útil del material.

Tabla 3.18. Condiciones optimizadas para la pseudodigestión de muestras geológicas empleando el microondas analítico y relaciones volumen:sólido de 40 o 70 $\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$.

Etapa	Tiempo (min)	Temperatura (C)	Agitación magnética	Observaciones
1	5	T. ambiente a 190	Nivel 2	Calentamiento
2 ^a	10	175 constante	Nivel 2	Mantenimiento
2 ^b	15	190 constante	Nivel 2	Mantenimiento
3	30	190 a T. ambiente	Nivel 2	Enfriamiento

^a priorizando la vida útil del material (relación $70 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$)

^b priorizando el gasto de reactivos (relación $40 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$)

A partir de la optimización realizada es posible efectuar la digestión simultánea de al menos 12 muestras en menos de 15 minutos. Si a ello le sumamos los 30 minutos de enfriamiento de los vasos, en menos de una hora se completa el proceso de digestión, reduciendo considerablemente el tiempo de procesamiento de la muestra si se compara con el proceso convencional de reflujo. Considerando la laboriosidad el proceso convencional y la elevada cantidad de material y espacio necesario para llevar a cabo el procesamiento simultáneo de un número de muestras similar al del proceso acelerado,

quedan claras las ventajas presentadas por el método de microondas. Más aún, dependiendo de la similitud de las muestras a procesar, es posible digerir muestras de matrices relativamente diferentes en el mismo programa de digestión, siempre y cuando, presenten contenidos de materia orgánica similares y se compruebe que la digestión final es eficiente, es decir no dejando residuos sin digerir en los vasos de digestión. No obstante, a pesar de la reducción en el tiempo de digestión, hay que evaluar el grado de comparabilidad de ambos métodos y para ellos se evaluará la trazabilidad con respecto a dos CRMs.

Una vez optimizado el método, su aplicación sobre los mismos CRMs empleados en la evaluación del proceso de digestión por reflujo, proporciona resultados aceptables para la mayoría de elementos en los dos CRMs, con la excepción de la falta de trazabilidad para Cr en el BCR 601. En este caso, quizás, las condiciones optimizadas hayan resultado demasiado drásticas para el BCR 601. De este modo, posiblemente se ha favorecido un ataque sobre la fracción residual de aluminosilicatos.

Tabla 3.19. Aplicación del método de pseudodigestión acelerado por microondas a los CRMs, BCR 141R y BCR 601, para n=4, priorizando el gasto de reactivos (40 ml·g⁻¹). Recuperación (%R). Los valores certificados van acompañados por la incertidumbre total expandida asociada mientras que los valores experimentales presentan el intervalo de confianza asociado.

		APLICACIÓN DEL MICROONDAS					
		Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
BCR 141R	Certificado(mg kg ⁻¹)	14.0 ± 0.4	138 ± 5	47 ± 2	94 ± 5	51 ± 2	270 ± 8
	Media (mg kg ⁻¹)	13.5 ± 0.5	135 ± 4	49.0 ± 1.1	96 ± 4	49 ± 3	259 ± 9
	% R	96	98	104	102	96	103
	Trazable	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí
	U	1.1	7	5	13	6	24
BCR 601	Certificado(mg kg ⁻¹)	11.5 ± 1.9	112 ± 10	230 ± 15	79 ± 7	288 ± 52	833 ± 17
	Media (mg kg ⁻¹)	9.9 ± 0.5	153 ± 6	233 ± 7	81 ± 12	287 ± 34	830 ± 7
	% R	86	137	101	103	100	103
	Trazable	Sí	No	Sí	Sí	Sí	Sí
	U	4	22	32	15	110	37

Esta falta de trazabilidad, indicaría que dependiendo de la composición geológica de la muestra a tratar, la influencia de las condiciones optimizadas del proceso de pseudodigestión sobre ciertos elementos será más o menos favorable, influyendo en los % de recuperación obtenidos. En principio se han seleccionado estas condiciones como solución de compromiso generalizada al proporcionar buenas recuperaciones para la mayoría de elementos. No obstante, la aplicabilidad del método de digestión se limitará a muestras de composición semejante a la de los CRMs empleados para verificar

la reproducibilidad y buen funcionamiento del método de digestión y en concreto a aquellos elementos trazables a los CRMs.

Al igual que en el proceso de pseudodigestión por reflujo, la metodología de pseudodigestión acelerada por microondas, también se aplicó sobre el residuo generado por las extracciones secuenciales, una vez se han eliminado la fracción soluble en ácido, la reducible y la oxidable. La comparación de la suma de todos los extractos, incluida la digestión del residuo, con respecto al valor obtenido por la pseudodigestión por microondas de la muestra inicial nos da una idea del error relativo que se comete dependiendo del procedimiento de pseudodigestión seguido. De los resultados de la Tabla 3.20, considerando los valores pseudototales trazables para todos los elementos, excepto Cr en el BCR 601, puede apreciarse al igual que en el método de reflujo que el error relativo es más reducido para el BCR 601 que para el BCR 141R. En este caso, ningún elemento presenta un error relativo significativo, lo que da una idea de la buena calidad de los resultados obtenidos. Sin embargo, a pesar de no existir errores relativos significativos y al igual que en el método de reflujo, el elevado número de pasos experimentales previos a la obtención del residuo sobre el que aplicar la pseudodigestión por microondas, se convierte en un factor limitante a la hora de aplicar este procedimiento, dada la elevada probabilidad de introducir errores experimentales acumulativos. De este modo, será preferible la obtención de dicha fracción residual por medio de la diferencia entre el contenido pseudototal de la muestra inicial con respecto a la suma de los contenidos extraíbles.

Tabla 3.20. Comparación de los resultados obtenidos siguiendo el protocolo de extracción secuencial del SM&T-SES y el protocolo de extracción con agua regia mediante el método optimizado de pseudodigestión acelerado por microondas para los BCR 141R y 601. [mg kg⁻¹].

CRM/Fracción	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
BCR 141R						
Ácido sol.	3.5 ± 0.4	0.18 ± 0.05	0.37 ± 0.05	5.6 ± 0.6	0.48 ± 0.07	13 ± 3
Reducible	7.0 ± 1.1	23 ± 2	9.7 ± 1.0	28 ± 2	32 ± 2	106 ± 16
Oxidable	0.41 ± 0.10	26.1 ± 0.4	6.0 ± 0.8	25 ± 5	4.6 ± 0.2	25 ± 3
Residuo	1.7 ± 0.2	94 ± 7	29.1 ± 1.6	32 ± 2	8.4 ± 0.4	134 ± 9
Σ 3 etapas + residuo	12.6 ± 1.3	143 ± 3	45 ± 2	91 ± 3	45.5 ± 1.6	278 ± 6
Pseudototal	13.5 ± 0.5	135 ± 4	49.0 ± 1.1	96 ± 4	49 ± 3	259 ± 9
Error relativo (%)	-7	6	-8	-6	-7	7
BCR 601						
Ácido sol.	4.01 ± 0.14	0.39 ± 0.03	9.5 ± 0.8	8.3 ± 0.8	2.3 ± 0.2	251 ± 3
Reducible	4.2 ± 0.6	10.0 ± 0.6	72 ± 2	10.0 ± 1.4	216 ± 4	275 ± 3
Oxidable	1.52 ± 0.12	11.5 ± 1.0	76 ± 4	5.1 ± 0.5	17.3 ± 1.3	107 ± 7
Residuo	0.37 ± 0.04	124 ± 7	80 ± 6	56 ± 4	53 ± 3	193 ± 9
Σ 3 etapas + residuo	10.1 ± 0.9	146 ± 3	238 ± 4	79 ± 4	289 ± 3	826 ± 5
Pseudototal	9.9 ± 0.5	153 ± 6	233 ± 7	81 ± 12	287 ± 34	830 ± 7
Error relativo (%)	2	-5	1.9	-2	0.6	-0.5

3.2.4.3. COMPARATIVA DEL PROCESO CONVENCIONAL Y EL PROCESO ACELERADO

A diferencia del método de pseudodigestión por reflujo, el método acelerado por microondas, mejora la recuperación de Cr en el CRM representativo de suelos, pero continúa siendo no trazable en el caso del CRM representativo de sedimentos. En este caso, en el proceso acelerado, a diferencia del convencional, la extracción en exceso se debe a unas condiciones más drásticas y por tanto mayor eficiencia de la digestión.

Adicionalmente, como consecuencia de la considerable aceleración de las reacciones, se reduce el tiempo de tratamiento de muestras, aumentando el número de muestras que pueden tratarse. Por otra parte, se observa una ligera reducción generalizada, de la incertidumbre para todos los elementos trazables con respecto a lo observado en el método convencional. En este caso, dicha variación hay que asociarla a una posible reducción de la variabilidad experimental, y por tanto, a una menor introducción de errores en el procedimiento acelerado. Otro dato adicional que confirma este aspecto es la reducción del error relativo independientemente del CRM considerado, tal y como se muestra en la Tabla 3.21.

Tabla 3.21. Comparativa de los errores relativos del proceso de pseudodigestión por reflujo o pseudodigestión acelerada por microondas para el BCR 141R y el BCR 601.

CRM/Fracción	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
BCR 141R						
Error relativo (%) Refl.	-14	27	-4	-6	-15	8
Error relativo (%) MW	-7	6	-8	-6	-7	7
BCR 601						
Error relativo (%) Refl.	4	55	1.9	-3	-3	-1.4
Error relativo (%) MW	2	-5	1.9	-2	0.6	-0.5

Por otra parte, el método optimizado de pseudodigestión por microondas, no solo se aplicó sobre los BCR 141R y 601 considerando la trazabilidad con respecto a los elementos estudiados, sino que también se evaluó la trazabilidad del método de pseudodigestión acelerado pero con respecto a los otros elementos en otros CRMs, como por ejemplo As en el NIST 2710, obteniendo un 106% de recuperación. Esto demuestra la validez generalizada del método para elementos diferentes a los considerados en la validación.

De este modo, los métodos de pseudodigestión son intercomparables para la mayoría de elementos, por lo que es adecuado utilizar el método de pseudodigestión por microondas para el tratamiento de muestras reales. Pero si en vez de considerar la comparación de métodos se emplean los CRMs para

verificar la trazabilidad, tal y como se muestra en la Figura 3.1 del apartado 3.1.1, la pirámide de la jerarquía de la trazabilidad nos indica que el hecho de que ambos métodos sean trazables al mismo CRM, implícitamente entraña que ambos métodos serán comprobables entre sí. Esto es debido a que dentro de la fabricación del CRM certificado y en su determinación, se considera toda la variabilidad posible, la cual queda incluida dentro de la incertidumbre asociada al material. De esta forma, el CRM al encontrarse jerárquicamente en un nivel superior al de la comparación de métodos, demuestra la validez del método al verificar la trazabilidad al CRM.

3.2.5. VALIDACIÓN DE LAS EXTRACCIONES SIMPLES

De forma análoga a como se han validado las diferentes etapas de ambos SES y sus variantes aceleradas, se procede a la evaluación de la trazabilidad de aquellas extracciones simples que presentan valores certificados o indicativos a un material de referencia, en concreto el BCR 483. Estas extracciones se emplean para proporcionar una caracterización complementaria a la de los procedimientos de extracción secuencial aplicados sobre muestras de sedimentos. La aplicación de estas extracciones se detalla ampliamente en el capítulo 5.

3.2.5.1. VALIDACIÓN DE HAcO 0.43 mol L⁻¹

A partir de los datos expuestos en la Tabla 3.22, puede observarse una extractabilidad general inferior a la expuesta en el material certificado para este extractante, con la excepción de Pb y Zn. No obstante, los resultados obtenidos son trazables para todos los elementos, mostrando una precisión aceptable. En cuanto a la incertidumbre asociada, los valores obtenidos son reducidos dada la magnitud de las cantidades extraídas a las que se asocian.

Tabla 3.22. Resultados de la extracción simple con HAcO 0.43 mol L⁻¹ sobre el CRM BCR 483, para n=6. Todos los valores certificados se acompañan por la incertidumbre total expandida asociada.

	BCR 483					
	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Certificado [mg kg ⁻¹]	18.3 ± 0.6	18.7 ± 1.0	33.5 ± 1.6	25.8 ± 1.0	2.1 ± 0.3	620 ± 24
Media [mg kg ⁻¹]	17.7 ± 0.3	18.1 ± 0.4	32.6 ± 0.5	25.0 ± 0.4	2.27 ± 0.06	628 ± 11
Trazable	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí
% R.S.D.	2	2	2	2	3	2
U	1.0	1.4	2.1	1.3	0.3	35
% R	97	97	97	97	108	101

3.2.5.2. VALIDACIÓN DE EDTA 0.05 mol·L⁻¹

La Tabla 3.23, muestra que todos los elementos estudiados presentan trazabilidad al CRM empleado utilizando este extractante, no observándose tendencias similares a las observadas en el extractante anterior.

Tabla 3.23. Resultados de la extracción simple con EDTA 0.05 mol·L⁻¹ sobre el CRM BCR 483, para n=6. Todos los valores certificados se acompañan por la incertidumbre total expandida asociada.

	BCR 483					
	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Certificado [mg·kg ⁻¹]	24.3 ± 1.3	29 ± 3	215 ± 11	28.7 ± 1.7	229 ± 8	612 ± 19
Media [mg·kg ⁻¹]	25.1 ± 1.2	28.9 ± 1.8	208 ± 5	29.4 ± 0.8	223 ± 2	624 ± 4
Trazable	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí
% R.S.D.	5	6	2	3	1	1
U	3	5	16	17	9	24
% R	103	101	97	103	98	102

La precisión de los resultados, ligeramente inferior a la observada en la extracción con ácido acético para algunos elementos, debe atribuirse a las interferencias generadas por la matriz orgánica en la que se efectúa la determinación.

3.2.5.3. VALIDACIÓN DE CaCl₂ 0.01 mol·L⁻¹

De los resultados obtenidos, ver Tabla 3.24, para este extractante, a pesar de que los resultados proporcionados por el CRM son solo indicativos, pueden emplearse para validar el método evaluando la trazabilidad a dichos resultados. De ello se deduce una buena trazabilidad para todos los elementos con excepción del Pb, para el cual, las concentraciones demasiado bajas y cercanas al LOQ de las diferentes metodologías analíticas empleadas en la certificación de los contenidos del CRM, impiden proporcionar una incertidumbre necesaria para evaluar la trazabilidad.

Tabla 3.24. Resultados de la extracción simple con CaCl₂ 0.01 mol·L⁻¹ sobre el CRM BCR 483, para n=6.

En este caso el valor indicativo proporcionado viene acompañado por la desviación estándar.

	BCR 483					
	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Indicativo [mg·kg ⁻¹]	0.45 ± 0.05	0.35 ± 0.09	1.2 ± 0.4	1.4 ± 0.2	< 0.06	8.3 ± 0.7
Media [mg·kg ⁻¹]	0.47 ± 0.02	0.39 ± 0.06	1.17 ± 0.08	1.42 ± 0.08	0.070 ± 0.008	8.4 ± 0.4
Trazable	Sí	Sí	Sí	Sí	-	Sí
% R.S.D.	4	15	7	6	11	5
U	0.05	0.08	0.3	0.2	0.03	1.0
% R	105	111	98	101	117	101

Para el resto de elementos, el solapamiento del intervalo de confianza y la evaluación de la trazabilidad indica la viabilidad de aplicar dicho procedimiento dado que resultados comparables se obtendrán al aplicar el mismo procedimiento en distintos laboratorios sobre el mismo tipo de muestras. En general se obtuvo una precisión aceptable dado el nivel de concentración presente en los extractos, obteniéndose valores inferiores al 10% con la excepción del Cr que supera dicho porcentaje.

3.2.5.4. VALIDACIÓN DE NaNO_3 0.05 mol L^{-1}

Al igual que para el anterior extractante, a pesar de la pérdida de jerarquía en la pirámide de trazabilidad, debido a que los resultados no son certificados sino indicativos, el CRM continúa siendo de utilidad al emplearse como control de calidad. De hecho, puede observarse a partir de la Tabla 3.25, una buena trazabilidad para todos los elementos, a excepción de Pb donde se da una clara recuperación en exceso, dados los niveles de concentración y el error experimental asociado.

Tabla 3.25. Resultados de la extracción simple con NaNO_3 0.05 mol L^{-1} sobre el CRM BCR 483, para $n=6$. En este caso el valor indicativo proporcionado viene acompañado por la desviación estándar.

	BCR 483					
	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Indicativo [mg kg^{-1}]	0.08 ± 0.03	0.30 ± 0.07	0.9 ± 0.2	0.65 ± 0.07	< 0.03	2.7 ± 0.8
Media [mg kg^{-1}]	0.11 ± 0.02	0.29 ± 0.07	0.89 ± 0.16	0.60 ± 0.07	0.055 ± 0.007	2.4 ± 0.2
Trazable	Sí	Sí	Sí	Sí	No	Sí
% R.S.D.	18	24	18	12	13	8
U	0.05	0.17	0.3	0.5	0.02	0.9
% R	139	99	100	94	182	89

Quizás en el caso del Cd, dado un porcentaje de recuperación elevado (139%), podría esperarse una falta de trazabilidad que sin embargo los test estadísticos no indican. Como en el caso anterior, las concentraciones demasiado bajas así como la heterogeneidad de la muestra a dichos niveles de concentración, pueden ser suficientes como para suscitar dicha falta de trazabilidad, así como una reducción en la precisión al aumentarse el porcentaje de R.S.D.³⁶

3.3. CONCLUSIONES

Como etapa previa a la aplicación al estudio de muestras medioambientales tanto de los procedimientos de extracción secuencial, en sus variantes convencionales o aceleradas, como de las extracciones simples, ha sido necesario poner a punto y validar dichas metodologías. En una primera parte, se han validado las metodologías analíticas propuestas, determinando parámetros de calidad de los métodos, como la exactitud, la sensibilidad, la precisión y los complementarios como la rapidez o el

coste. Una vez validadas las metodologías analíticas, se han considerado los procedimientos de extracción propiamente dichos.

Como referencia durante el proceso de validación se han empleado CRMs para evaluar la trazabilidad de los resultados experimentales, considerando las limitaciones mencionadas de los CRMs. Entre ellas, cabe destacar la variabilidad temporal del contenido certificado y la dependencia de la fraccionación con respecto al envejecimiento del material. Por otra parte, se destaca el efecto notable del pH de la extracción y la introducción de errores significativos en el procedimiento como consecuencia de la calibración errónea del pHmetro, la cual, puede afectar tanto a la fracción reducible como a la fracción oxidable.

En el caso de los SES acelerados empleando extracciones monoetapa y extracciones aceleradas por ultrasonidos, los resultados obtenidos son discrepantes dado que, a pesar de acelerar en mayor medida el SES a diferencia de la variante acelerada por procesos monoetapa, los ultrasonidos conllevan una aplicabilidad limitada a Cd, dada la trazabilidad reducida que presentan para los otros metales. En cuanto la variante acelerada del BCR-SES por extracciones monoetapa, la limitación también se hace patente como consecuencia del limitado número de elementos certificados. Con dichas variantes consigue reducirse en cierto modo la laboriosidad y lentitud de los SES, favoreciendo su aplicación rutinaria como metodología de análisis para el estudio de muestras medioambientales de carácter geológico. No obstante, como contrapartida, se reduce el número de elementos que puede fraccionarse comparativamente con respecto al proceso convencional.

Como parte de la metodología secuencial de extracción y para completar la fraccionación de los metales, fue necesario el desarrollo, optimización y validación de una metodología alternativa al reflujo convencional para la pseudodigestión de las muestras. En concreto se empleó la digestión por horno microondas y se optimizó a través de un diseño de experimentos considerando la variación de tres factores a tres niveles. Los resultados obtenidos, una vez identificados los factores más influyentes, permiten seleccionar dos programas de digestión distintos dependiendo de si se prioriza la vida útil del material de digestión o el consumo de reactivos. Una vez optimizado, dicho proceso fue validado análogamente a como se validaron las diferentes fracciones de los SES, empleando diferentes CRMs, obteniendo resultados aceptables y reduciendo la laboriosidad del procedimiento. Si a ello se suma el aumento del número de muestras que pueden procesarse simultáneamente, la recomendación de dicho método alternativo resulta clara.

Finalmente, la necesidad de evaluar distintos tipos de extracciones, implicó la necesidad de evaluar y validar las extracciones simples, obteniendo resultados trazables a los resultados certificados o indicativos.

En resumen, la evaluación de la trazabilidad en los distintos procedimientos, indica que es posible obtener resultados comparables a otros laboratorios analizando las mismas muestras mediante los mismos protocolos, lo que asegura la robustez y reproducibilidad de los resultados que se obtendrán al aplicarlo sobre las muestras medioambientales de interés.

BIBLIOGRAFÍA

- 1 Jornadas Universidad-Empresa. 2000. Determinación práctica de trazabilidad e incertidumbre en el laboratorio de análisis. URV. Tarragona, España.
- 2 Quevauviller, Ph.; Maier, E.A. 1999. Interlaboratory studies and certified reference materials for environmental analysis. The BCR Approach. Ed. Elsevier. Holland.
- 3 Quevauviller, Ph. 1998. Trends Anal. Chem. 17, 289.
- 4 ISO/DIS 17025. 1999. General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. International Organization for Standardization.
- 5 VIM. 1993. Vocabulario Internacional de Metrología. Bureau Internacional des Poids et Mesures.
- 6 Camara, C., Fernández, P., Martín, A., Conde, P.C., Vidal, M., 2002. Toma y tratamiento de muestras. Ed. Síntesis, S.A., Madrid, España.
- 7 Ramos, R., G., Álvarez, G., M^a C., 2002. Quimiometría. Ed. Síntesis S.A., Madrid. España.
- 8 Hernández, H. L., Pérez G. C., 2002. Introducción al Análisis Instrumental. Ed. Ariel S.A., Barcelona, España.
- 9 Buykx, S.E.J., Bleijenberg, M., Van den Hoop, M.A.G.T., Loch, J.P.G., 2000. J. Environ. Monit. 2, 23.
- 10 Gilmore, E.A., Evans, G.J., Ho, M.D., 2000. Anal. Chim. Acta 439, 139.
- 11 Dollar, N.L., Souch, C.J., Filippelli, C., Mastalerz, M., 2001. Environ. Sci. Technol. 35, 3608.
- 12 Quevauviller, Ph., Rauret, G., Muntau, H., Ure, A.M., Rubio, R., López-Sánchez, J.F., Fiedler, H.D., Griepink, B., 1994. Fresenius' J. Anal. Chem., 349, 808.
- 13 Grotti, M., Ianni, C., Frache, R., 2002. Talanta 57, 1053.
- 14 Manual VG PQ ExCell, Training Course Lectures. 2000. ThermoElemental, Windsford, UK.
- 15 Rauret, G., López-Sánchez, J.F., Sahuquillo, A., Muntau, H., Quevauviller, Ph., 2000. Indicative values for extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in sediment 601 following the modified BCR-sequential extraction (three-step) procedure. Addendum to EUR-report 17554 EN. CRM, European Commission BCR Information Reference Materials, Luxembourg, EUR.
- 16 Tipping, E., Hetherington, N.B., Hilton, J., Thompson, D., Bowies, E., Hamilton, T.J., 1985. Anal. Chem. 57, 1944.
- 17 Tessier, A., Campbell, P.S.C., Bisson, M., 1979. Anal. Chem. 51, 844.
- 18 Campos, E., Barahona, E. Lachica, M., Mingorance M.D., 1998. Anal. Chim. Acta 369, 235.
- 19 Pérez C. B., Alborés, F.A., Gómez, F.E., López E.F., 2001. Anal. Chim Acta 431, 209.
- 20 Griepink, B., 1993. Intern. J. Environ. Anal. Chem. 51, 123.

-
- 21 Pérez-Cid, B, Lavilla, I, Bendicho, C. 1996. *Analyst* 121, 1479.
 - 22 Gleyzes, C., Tellier, S., Astruc, M., 2002. *Trends Anal. Chem.* 21, 451.
 - 23 Sahuquillo, A., López-Sánchez, J.F., Rubio, R., Rauret, G., Thomas, R.P., Davidson, C.M., Ure, A.M., 1999. *Anal Chim. Acta* 382, 317
 - 24 Greenway, G.M., Song, Q.J., 2002. *J. Environ. Monit.* 4, 950.
 - 25 Davidson, C.M., Develoy, G., 2001. *J. Environ. Monit.* 3, 398.
 - 26 B. Pérez Cid, 1998. Especiación de metales pesados en muestras medioambientales mediante métodos acelerados de extracción química secuencial selectiva. Tesis. Universidad de Vigo. España.
 - 27 Ipolyi, I., Brunori, C., Cremisini, C., Fodor, P., Macaluso, L., Morabito, R., 2002. *J. Environ. Monit.* 4, 541.
 - 28 Filgueiras, A. V., Lavilla, I., Bendicho, C., 2002. *Anal. Bioanal. Chem.* 374, 103.
 - 29 The certification of the total contents (mass fractions) of Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb and Zn and the aqua regia soluble contents (mass fractions) of Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb and Zn in a calcareous loam soil, CRM 141R. European Commission BCR Information Reference Materials, Luxembourg, EUR, 1996.
 - 30 Indicative values for extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in sediment 601 following the modified BCR-sequential extraction (three-step) procedure. Addendum to EUR-report 17554 EN. CRM. European Commission BCR Information Reference Materials. Luxembourg, EUR, 2000.
 - 31 Bontinelli, M., Beone, G. M., Spezia, S., Baffi, C., 2000. *Anal. Chim. Acta* 424, 289.
 - 32 Bontinelli, B., Baffi, C., Beone, G.M., Spezia, S., 2000. *At. Spectrosc.*, 21, 50.
 - 33 Kingston, H.M., Haswell, S.J., 1997. *Microwave-Enhanced Chemistry: Fundamentals, Sample Preparation, and Applications.* ACS, Washington, USA.
 - 34 Montgomery, D.C., Piña, G. R., 2002. *Diseño y análisis de experimentos.* Ed Wiley. Limusa Méjico.
 - 35 Montgomery, D.C., Piña, G. R., 2004. *Control estadístico de la calidad.* Ed. Wiley. Limusa, Mejico.
 - 36 Pueyo, M., López-Sánchez, J.F., Rauret, G., 2004. *Anal. Chim. Acta* 504, 217.

CAPÍTULO 4

*APLICACIONES DE LOS SES
ANÁLISIS MULTIVARIABLE Y GEOESTADÍSTICA*

Índice del Capítulo 4: Aplicaciones de los SES. Análisis multivariable y Geoestadística.

4. APLICACIONES DE LOS SES. ANÁLISIS MULTIVARIABLE Y GEOESTADÍSTICA.....	196
4.1. INTRODUCCIÓN.....	196
4.2. DESCRIPCIÓN DEL ASENTAMIENTO MINERO DE SALSIGNE	198
4.3. APLICACIÓN DEL SM&T-SES AL ESTUDIO DE SUELOS Y SEDIMENTOS CONTAMINADOS DE UN ANTIGUO ASENTAMIENTO MINERO	200
4.3.1. Caracterización fisicoquímica. Parámetros edafológicos	200
4.3.2. Contenido pseudototal de metales pesados y componentes mayoritarios	200
4.3.3. Fraccionamiento de los metales pesados	200
4.3.3.1. Fraccionación de As.....	200
4.3.3.2. Fraccionación de Cd	200
4.3.3.3. Fraccionación de Cu	200
4.3.3.4. Fraccionación de Ni.....	200
4.3.3.5. Fraccionación de Pb.....	200
4.3.3.6. Fraccionación de Zn.....	200
4.3.4. Porcentajes de labilidad	200
4.4. ANÁLISIS ESTADÍSTICO MULTIVARIABLE.....	200
4.4.1. Transformación de los datos	200
4.4.2. PCA y HCA aplicado sobre los contenidos pseudototales de metales	200
4.4.3. PCA y HCA aplicado sobre los contenidos de la fracción soluble en ácido	200
4.4.4. PCA y HCA aplicados sobre los contenidos de la fracción reducible.....	200
4.4.5. PCA y HCA aplicados sobre los contenidos de la fracción oxidable.....	200
4.4.6. Fraccionación promedio en los grupos de muestras resultantes del análisis multivariable	200
4.5. APLICACIÓN DE LA GEOESTADÍSTICA AL ÁREA DE SALSIGNE.....	200
4.5.1. Distribución espacial de los contaminantes.....	200
4.5.1.1. Distribución espacial horizontal de As.....	200
4.5.1.2. Distribución espacial horizontal de Cd	200
4.5.1.3. Distribución espacial horizontal de Cu	200
4.5.1.4. Distribución espacial horizontal de Ni	200
4.5.1.5. Distribución espacial horizontal de Pb	200
4.5.1.6. Distribución espacial horizontal de Zn.....	200
4.6. CONCLUSIONES	200
BIBLIOGRAFÍA	200

4. APLICACIONES DE LOS SES. ANÁLISIS MULTIVARIABLE Y GEOESTADÍSTICA

“From an environmental point of view, mines are perpetual pollution machines”

Beverly Reece

4.1. INTRODUCCIÓN

La contaminación medioambiental procedente de residuos mineros o fundiciones sucede como consecuencia de los procesos de lixiviación de los materiales inorgánicos bajo condiciones exogénicas.¹ En concreto, la mayor parte de los asentamientos mineros de una u otra forma presentan una contaminación antropogénica extremadamente favorecida. El problema de la contaminación medioambiental asociada y las necesidades de una actuación comenzó a declararse hace 2 o 3 décadas, cuando la legislación medioambiental era más bien pobre y las leyes de disposición de residuos sólidos y líquidos no eran tan estrictas.² El principal problema de las explotaciones mineras es la cada vez mayor mecanización y por tanto una capacidad para el tratamiento del mineral incrementada al igual que la consecuente y enorme cantidad de residuos que se generan.

Estos residuos, que con frecuencia contienen sulfuros promotores de ácidos, metales pesados y otros contaminantes, generalmente son almacenados sobre grandes superficies al aire libre formando montañas de residuos, los cuales originan la principal fuente de contaminación medioambiental asociada a este tipo de actividad. Sin la actuación adecuada y el control de estos residuos, se produce la lixiviación de dichos residuos y la interacción con el medioambiente, hasta el punto, que la contaminación de la superficie y/o las aguas residuales pueden perdurar durante generaciones, afectando a ríos y la vida acuática asociada. Principalmente, pueden distinguirse cuatro tipos de

impactos medioambientales sobre la calidad del agua asociados a las explotaciones mineras, entendidos como,

-  Lixiviación de la roca ácida, un proceso natural por el que se genera ácido sulfúrico cuando las rocas de sulfuros son expuestas al aire y el agua. Cuando el agua alcanza cierto nivel de acidez, bacterias conocidas como *Thiobacillus ferroxidans*, aceleran los procesos de acidificación y oxidación, liberando más metales de los residuos y rocas de sulfuros. La lixiviación perdurará mientras la exposición de la roca exista y hasta que todos los sulfuros hayan sido lixiviados, lo que puede durar cientos o miles de años. Dicha lixiviación, degrada la calidad del agua matando la vida acuática y haciendo el agua prácticamente inutilizable.
-  La contaminación por metales pesados es generada cuando la roca excavada y expuesta contiene elementos como As, Co, Cu, Cd, Pb, Ag o Zn y es sometida a un proceso de lixiviado mediante el agua de lluvia o de otros orígenes. A pesar que los metales pueden movilizarse en condiciones de pH neutro, la lixiviación se acelera en condiciones de pH ácido típicas de los lixiviados mineros.
-  El procesamiento químico de residuos y minerales, fundamentalmente el uso de ácido sulfúrico o cianhídrico, empleado para separar el mineral de interés del resto de la roca. Salpicaduras, roturas o pérdidas de las balsas de contención, pueden contaminar el medioambiente afectando sobremanera la vida del entorno y por tanto la cadena trófica.
-  La erosión o sedimentación del mineral, de forma que ante la carencia de estrategias de control, se trata de otra fuente de contaminación de los cursos fluviales, además de que una sedimentación excesiva, puede anegar dichas cuencas, así como el lecho fluvial, aniquilando el hábitat acuático de los organismos presentes.

En la mayor parte de las actuaciones llevadas a cabo por las explotaciones mineras y que con posterioridad han sido abandonadas, es necesaria una evaluación del impacto ambiental. Para ello, se estiman las dimensiones y distribución de la contaminación con el objetivo de identificar las áreas a tratar y seleccionar la estrategia de remediación más apropiada. La forma más habitual para atenuar el impacto ambiental asociado a complejos mineros desmantelados, se basa en la contención temporal y espacial de los contaminantes.³ No obstante, una aproximación más adecuada que con frecuencia se

considera, cuando los procedimientos de reprocesamiento de los residuos no son económicamente viables, son la aplicación de procesos químicos o biológicos, artificiales o “quasi naturales”, capaces de inmovilizar los contaminantes. La caracterización de los procesos de inmovilización de contaminantes en los residuos mineros, implican un conocimiento de los procesos de lixiviación que ocurren en los residuos. Estos procesos, no sólo dependen de la física y la química de los cuerpos hídricos, sino también de la mineralogía y la geoquímica de las rocas madres, hasta tal punto, que el efecto de la contaminación puede describirse mejor cuando se asocia cada elemento tóxico a una fase mineralógica específica. En este sentido, el desarrollo de los SES es importante, ya que se trata de herramientas útiles para evaluar dichas asociaciones, proporcionando información detallada acerca de la movilización disponibilidad o persistencia de los metales como contaminantes

De esta forma, el objetivo específico del presente capítulo se dirige a la caracterización de un sistema altamente contaminado por el aporte antropogénico, resultado de la explotación minera de Salsigne (Francia). Para ello, se combinará la aportación de la fraccionación con la aplicación del análisis estadístico multivariable y las herramientas geoestadísticas.

4.2. DESCRIPCIÓN DEL ASENTAMIENTO MINERO DE SALSIGNE

Salsigne se encuentra localizado en el sureste francés, en la ribera del río Orbíel, 13 km al norte de la ciudad de Carcassone (ver Figura 4.1). A escala geológica, el lugar es bastante complejo y está compuesto mayoritariamente por minerales piríticos que contienen varios metales como Fe, Au y Cu así como As y Bi. Las actividades llevadas a cabo en esta zona desde la época romana hasta nuestros días, han dejado grandes cantidades de residuos, de tal forma, que es difícil realizar un inventario completo de los residuos acumulados en el área, puesto que gran parte de ellos no son visibles. La contaminación existente en el área en estudio tiene diferentes orígenes, como son la percolación de los contaminantes acumulados o enterrados y la lluvia con la consecuente lixiviación de los metales hacia el río Orbíel o sus afluentes. Por otra parte, también hay que destacar la contaminación asociada a la emisión de polvo a la atmósfera desde las instalaciones pirometalúrgicas o la suspensión de residuos de tamaño de partícula muy fino procedente de los depósitos, fundamentalmente óxido de arsénico. Es destacable el hecho de que este tipo de contaminación se ve acrecentada durante los episodios en los que el viento sopla con fuerza, hecho con cierta frecuencia en éste área. Tanto los residuos, como los productos generados por la mina, se caracterizan por un alto contenido de As y Bi. Dichos residuos o productos, fueron almacenados en edificios ruinosos, por lo que es necesaria una actuación urgente para la recolocación de dichos contaminantes en otros edificios en buen estado dentro del área estudiada.

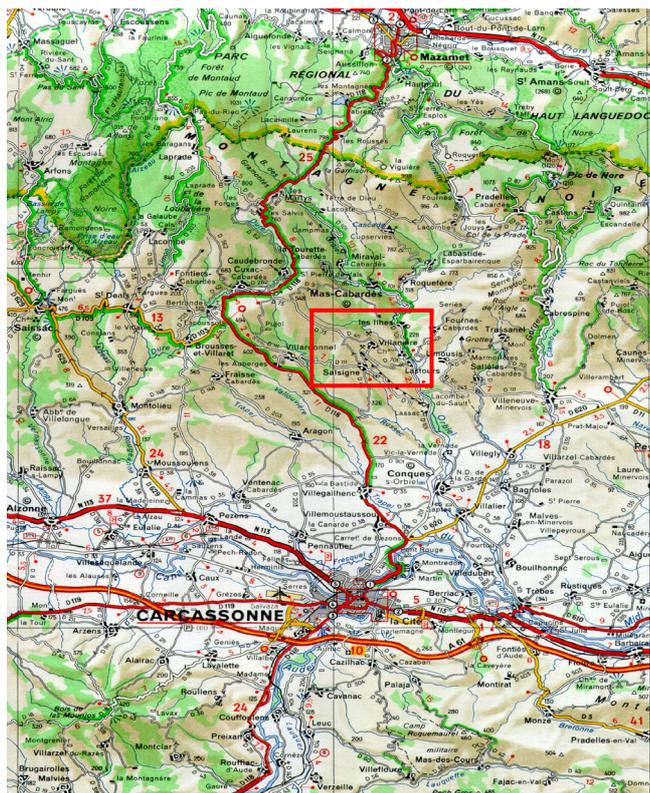


Figura 4.1. Localización geográfica del asentamiento minero de Salsigne en la región del Aude. (Francia).

En la actualidad, aproximadamente 5.000 toneladas de estos residuos se encuentran almacenadas, pero la demolición de los edificios en las cercanías de los hornos, probablemente proporcionarían cientos de toneladas adicionales. La totalidad del área contaminada representa una extensión estimada de 40 hectáreas. Existen dos sistemas de alcantarillado diseñados para coleccionar de forma separada agua no contaminada (que es devuelta al medio natural evitando la percolación a través de los suelos contaminados) y los flujos procedentes de las zonas contaminadas. El agua contaminada es tratada en una estación de tratamiento y depuración, siendo devuelta al río Orbier tras su paso por una serie de estanques intermedios en los que se modula dicha devolución.

Las muestras de suelos y sedimentos fueron recogidas en enero de 2002 por parte de la empresa IRH Environmentⁱ. En la Figura 4.2 se encuentran representados los puntos de muestreo en el área estudiada. Dichos puntos de muestreo se caracterizan por representar un segmento determinado de la red de alcantarillado, que a su vez, representan un área del terreno que proporciona un caudal de agua significativo tras episodios de lluvia.

ⁱ Socio del consorcio del proyecto Europeo DIMDESMOTOM EVK1999-00002.



Figura 4.2. Localización de los 21 puntos de muestreo dentro del área estudiada de la mina de Salsigne.

Los puntos de muestreo fueron seleccionados aleatoriamente para cubrir la totalidad de la red de alcantarillado así como los puntos relevantes dentro de la zona contaminada. Un total de 21 puntos de muestreo aparecen en dicha figura, de los que 11, pertenecen a la red de alcantarillado y 10 a superficies contaminadas con un caudal de agua significativo hacia la cercana red de alcantarillas tras episodios de lluvia.

4.3. APLICACIÓN DEL SM&T-SES AL ESTUDIO DE SUELOS Y SEDIMENTOS CONTAMINADOS DE UN ANTIGUO ASENTAMIENTO MINERO

En el presente estudio, se caracteriza la contaminación de los suelos y sedimentos contaminados por As, Cd, Cu, Ni, Pb y Zn que constituyen el principal aporte contaminante al sistema de alcantarillado, diseñado para contener, controlar y monitorizar, el caudal de agua a través de las diferentes superficies del antiguo asentamiento minero de Salsigne. A pesar de que el As no es un elemento que inicialmente ha sido considerado dentro de las aplicaciones habituales del SM&T o BCR-SES, a excepción de una reciente publicación,⁴ con posterioridad han surgido aplicaciones en las que la contaminación inducida por el mineral pirítico derivado de explotaciones mineras o fundiciones, hace suponer un impacto medioambiental considerable asociado a este elemento.⁵ Teniendo en cuenta el comportamiento diferencial del As como oxoanión respecto al resto de elementos estudiados, su fraccionación empleando el SM&T-SES permitirá obtener una información preliminar, acerca de su movilidad, disponibilidad o persistencia, bajo las condiciones de extracción empleadas.

Conjuntamente con la aplicación del SES, se llevó a cabo un tratamiento estadístico multivariable de los datos. Este tratamiento tiene una capacidad para proporcionar información que relacione las muestras estudiadas, las concentraciones de los metales o factores latentes, por otra parte responsables de la estructura de los datos y las interacciones entre componentes, teniendo en cuenta la amplitud del terreno a estudiar y las variaciones asociadas que dificultan la aplicación de una técnica univariante. Por otra parte, los datos obtenidos son comparados con diferentes valores de la legislación medioambiental europea con el objetivo de contribuir al asesoramiento de riesgo de impacto ambiental.

4.3.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA. PARÁMETROS EDAFOLÓGICOS

De los diferentes parámetros edafológicos existentes se determinaron los más frecuentemente considerados. De los diferentes parámetros considerados para estas muestras de sedimentos y suelos, listados en la Tabla 4.1, cabe destacar cierta homogeneidad en cuanto a los valores de pH de los suelos y sedimentos estudiados, obteniéndose un valor promedio de 7,60.

Tabla 4.1. Sumario de las características edafológicas de las muestras de suelos y sedimentos de Salsigne.

Muestra	pH	Conductividad $\mu\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 25 C	%M.O.	%C
S1	7.64 ± 0.19	134 ± 6	0.218 ± 0.015	0.126 ± 0.008
S2	7.26 ± 0.08	115.8 ± 0.8	0.52 ± 0.03	0.302 ± 0.017
S3	6.81 ± 0.09	105.5 ± 0.7	0.107 ± 0.007	0.062 ± 0.004
S4	6.41 ± 0.11	98 ± 8	0.217 ± 0.006	0.126 ± 0.003
S5	7.38 ± 0.05	282 ± 11	0.375 ± 0.015	0.218 ± 0.009
S6	7.76 ± 0.09	94 ± 5	0.080 ± 0.007	0.046 ± 0.004
S7	7.26 ± 0.08	148 ± 6	0.209 ± 0.009	0.121 ± 0.005
S8	7.87 ± 0.06	1004 ± 13	0.24 ± 0.02	0.139 ± 0.012
S9	7.30 ± 0.13	119.1 ± 0.7	0.045 ± 0.005	0.026 ± 0.003
S10	7.80 ± 0.07	141 ± 5	0.462 ± 0.009	0.268 ± 0.005
S12	8.07 ± 0.06	1591 ± 25	0.218 ± 0.003	0.126 ± 0.002
S13	8.55 ± 0.13	74 ± 3	0.27 ± 0.02	0.157 ± 0.012
S15	8.34 ± 0.02	93 ± 3	0.014 ± 0.012	0.008 ± 0.007
S16	6.41 ± 0.02	230.5 ± 0.7	0.08 ± 0.02	0.046 ± 0.012
S17	7.21 ± 0.05	888 ± 9	0.16 ± 0.02	0.093 ± 0.012
S19	7.02 ± 0.02	989 ± 12	0.125 ± 0.006	0.073 ± 0.003
S20	7.73 ± 0.04	170.3 ± 1.6	0.34 ± 0.02	0.197 ± 0.012
S21	8.15 ± 0.08	106.9 ± 1.6	0.39 ± 0.02	0.226 ± 0.012
S22	8.05 ± 0.02	209 ± 2	0.17 ± 0.03	0.099 ± 0.017
S23	8.35 ± 0.02	119 ± 5	0.029 ± 0.002	0.017 ± 0.002
S24	8.32 ± 0.02	79.6 ± 0.4	0.250 ± 0.014	0.145 ± 0.008

Este valor de pH, caracteriza a la mayor parte de las muestras como suelos y sedimentos ligeramente básicos con un cierto predominio de iones Ca^{2+} y Na^+ . No obstante, existen ciertas muestras con

características neutras en las que el complejo de cambio se encontraría casi saturado (pH 6,5-7,5), y otras, en las que se observa una acidez moderada (pH 5,5-6,5). Sin embargo, el pH de estas muestras se encuentra lejos de valores observados en otros suelos o sedimentos afectados por actuaciones mineras y que presentan características realmente ácidas.⁶ Dicha acidez promoverá por tanto una movilidad de los metales contaminantes, aunque en muestras como S3, S4 y S16, el valor observado de pH a pesar de no ser relativamente ácido, puede ser suficiente como para promover la movilidad de elementos como el Zn.

La escasez de materia orgánica y por tanto del porcentaje de carbono presente en las muestras estudiadas, se hace patente al observar los valores promedios proporcionados por las muestras, 0,216 y 0,125 % respectivamente. Dichos porcentajes, se encuentran por debajo de los valores medios típicos observados en suelos y sedimentos, ver Tabla 1.23, lo que indica que la capacidad de retención de contaminantes de estos suelos, dependiente del contenido de materia orgánica presente, será bastante reducida. Por otra parte, la capacidad para retener agua y mantener la estructura física de los suelos y sedimentos también se verá limitada.

Los valores de conductividad obtenidos, nos indican que mayoritariamente se trata de suelos y sedimentos no salinos ($<400 \mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$). No obstante, una serie de muestras presentan un carácter moderadamente salino ($810\text{-}1.200 \mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$) en los que sólo podrán crecer plantas tolerantes a sales y en las que como consecuencia de la complejación soluble, es susceptible un incremento de la movilidad de los contaminantes.

4.3.2. CONTENIDO PSEUDOTOTAL DE METALES PESADOS Y COMPONENTES MAYORITARIOS

Empleando el método de pseudodigestión descrito en el apartado 2.7.6, se evalúa el contenido pseudototal de As, Cd, Cu, Ni, Pb y Zn presente en las muestras de suelos y sedimentos recogidas en el área minera de Salsigne, mostrándose los valores en la Tabla 4.2. La carencia de muestras de background litogénico del terreno o nivel de fondo, obliga a emplear datos promediados de la corteza terrestre o valores naturales observados en suelos para evaluar el nivel de contaminación del área estudiada. No obstante, para una correcta interpretación de la contaminación expuesta por las muestras estudiadas creemos necesario emplear valores de referencia tales como los indicados por las regulaciones vigentes. En este sentido, hemos tomado los correspondientes a la legislación holandesa, concretamente, los valores objetivo y de intervención, dado el empleo de estos valores en diversas regulaciones del ámbito europeo. El primero de ellos marca el valor límite a partir del cual un suelo o

sedimento deja de presentar una buena calidad y por tanto la multifuncionalidad del material geológico se pone en peligro, aunque sin representar un peligro para la salud pública. Mientras, el segundo indica el valor a partir del cual el suelo o sedimento estudiado representa una amenaza para la salud pública.

Tabla 4.2. Contenido pseudototal de metales en las muestras de suelos y sedimentos del asentamiento minero de Salsigne. (mg kg^{-1}).

Muestra	As	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
S1	13270 \pm 774	52 \pm 4	3868 \pm 312	86 \pm 10	876 \pm 74	1384 \pm 141
S2	28090 \pm 1357	145 \pm 6	9540 \pm 581	198 \pm 9	1723 \pm 58	2480 \pm 88
S3	18826 \pm 256	44.9 \pm 0.9	2108 \pm 34	72 \pm 5	751 \pm 11	848 \pm 28
S4	2613 \pm 389	8.00 \pm 0.18	942 \pm 183	34 \pm 7	170 \pm 38	155 \pm 55
S5	53104 \pm 980	44 \pm 4	1134 \pm 2	26 \pm 5	994 \pm 74	153 \pm 15
S6	3876 \pm 165	24 \pm 8	479 \pm 44	41 \pm 5	424 \pm 22	445 \pm 21
S7	5168 \pm 197	16 \pm 6	368 \pm 10	42 \pm 2	257 \pm 23	244 \pm 12
S8	825 \pm 64	2.1 \pm 0.9	1236 \pm 29	53 \pm 4	80 \pm 3	392 \pm 20
S9	5661 \pm 76	106 \pm 4	8346 \pm 547	522 \pm 112	3566 \pm 105	5377 \pm 77
S10	8868 \pm 372	56 \pm 2	9790 \pm 666	177 \pm 20	1063 \pm 8	959 \pm 173
S12	14974 \pm 555	35 \pm 3	2265 \pm 102	58 \pm 10	791 \pm 52	1280 \pm 76
S13	4446 \pm 59	8 \pm 2	174 \pm 29	67 \pm 4	94 \pm 76	115 \pm 20
S15	2906 \pm 156	15 \pm 3	2578 \pm 65	113 \pm 4	1543 \pm 59	15639 \pm 121
S16	27817 \pm 2095	31 \pm 2	722 \pm 53	38 \pm 5	585 \pm 41	243 \pm 39
S17	18355 \pm 968	68 \pm 4	1884 \pm 220	55 \pm 6	564 \pm 43	2162 \pm 123
S19	6359 \pm 306	25 \pm 2	589 \pm 16	34 \pm 6	171 \pm 34	266 \pm 9
S20	9145 \pm 890	42 \pm 7	1534 \pm 85	64 \pm 9	574 \pm 72	1096 \pm 94
S21	5820 \pm 234	22 \pm 2	649 \pm 42	35 \pm 11	526 \pm 26	349 \pm 49
S22	3300 \pm 173	29 \pm 2	430 \pm 22	62 \pm 3	328.9 \pm 1.4	811 \pm 17
S23	3917 \pm 326	22 \pm 2	533 \pm 75	48 \pm 5	182 \pm 19	769 \pm 35
S24	643 \pm 49	5.2 \pm 0.7	80 \pm 6	21.1 \pm 0.7	69 \pm 15	69 \pm 9

Como complemento a los límites de la legislación holandesa, en la Tabla 4.3 se ofrecen los límites legislativos existentes en la legislación francesa con respecto a la contaminación de los suelos en función del uso al que se destinen. Los límites establecidos por dicha legislación son ligeramente más permisivos para algunos elementos, o no existen, caso del Cu o Zn en suelos destinados a usos no sensibles. Esto genera una serie de deficiencias a la hora de evaluar la interpretación del nivel de contaminación del área estudiada, ya que un menor número de puntos de muestreo presentan una contaminación significativa, es decir, superior al límite legislativo estipulado. Esto limita la utilización de dicha legislación para catalogar y elucidar la contaminación del área estudiada. Por ello, se promueve el empleo de la legislación holandesa, más restrictiva, con la finalidad de considerar el nivel de contaminación.

De este modo, a partir de la combinación de los datos expuestos en la Tabla 4.2 y la Tabla 4.3, se observa claramente que las muestras de Salsigne superan ampliamente los niveles de intervención de la legislación holandesa.

Tabla 4.3. Rangos de concentración, valores típicos observados en suelos, abundancia media en la corteza terrestre, niveles legislativos holandeses y franceses de As, Cd, Cu, Ni Pb y Zn en suelos contaminados. (mg kg^{-1}).¹

	Rango	Valores comunes	Corteza terrestre	Legislación holandesa		Legislación francesa	
				Valor objetivo	Valor intervención	Uso sensible	Uso no-sensible
As	< 0.1 - 97	0.1 - 55		29	55	37	120
Cd	0.01 - 2.0	0.2 - 1	0.15	0.8	12	20	60
Cu	2 - 250	20 - 30	70	36	190		
Ni	2 - 750	50	80	35	210	140	900
Pb	2 - 300	10 - 30 (rural) 30 - 100 (urbano)	16	85	530	400	2.000
Zn	1 - 900	50	220	140	720	9.000	

Por una parte, cabe diferenciar elementos como el As, para el que la totalidad de la población del muestreo supera ambos límites, el objetivo y el de intervención y de manera notoria, con un valor medio observado de $11.333 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. No obstante, para este elemento no sólo hay que considerar el aporte antropogénico, sino también un posible enriquecimiento geogénico el cual favorece que las cantidades promovidas antropogénicamente lo conviertan en un elemento de riesgo considerable.

Análogamente, los contenidos promedio de Cd y Cu en las muestras estudiadas, 38 y $2.345 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ respectivamente, superan ampliamente el nivel objetivo, aunque el porcentaje de muestras que superan el nivel de intervención no es del 100% como en el caso del As y se reduce a un 85 y 95 % respectivamente. Es por ello, que estos tres elementos pueden considerarse como los contaminantes principales del área estudiada.

En cuanto a los otros elementos considerados, a pesar de que para Pb y Zn, únicamente un 5% de las muestras presente valores inferiores al nivel objetivo y por tanto se consideraría como una contaminación grave, la consideración del nivel de intervención aumenta dicha proporción al 45% en ambos casos, indicando un riesgo más reducido si se compara con los elementos anteriormente considerados. Los valores promedio de concentración de Pb y Zn hallados en las muestras en estudio son de 730 y $1.678 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ respectivamente.

Finalmente, se obtiene una concentración promedio de Ni de $88 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, la cual muestra claramente que se trata del elemento con menor aportación contaminante, ya que a pesar de que el número de muestras que sobrepasa el nivel objetivo, supera el 80%, el 95% de las muestras se encuentra por debajo de los valores de intervención.

A pesar de que con frecuencia, se han observado niveles importantes de metales en suelos y áreas de sedimentación en las cercanías de zonas mineras o industrializadas,^{7,8} los valores expuestos de Salsigne pueden considerarse como un caso fuera de lo común. Más aún, valores tan sorprendentes como los más de $53.000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ de As en la muestra S5, catalogan el área estudiada como críticamente contaminada.

La composición mineral de las muestras estudiadas se determinó empleando la fluorescencia de rayos X. Tanto el tratamiento y preparación de las muestras como los parámetros instrumentales empleados se encuentran descritos en el apartado 2.4.1.3. Los componentes mayoritarios en la fase inorgánica se presentan en la Tabla 4.4, apreciándose un predominio de los óxidos de silicio (28,23-69,30 %, media 47,53 %) sobre los de aluminio (5,36-13,88 %, media 8,82 %), calcio (0,64-28,51 %, media 11,03 %) y hierro (2,51-37,34%, media 12,53 %). Otros componentes determinados mostraron porcentajes ostensiblemente inferiores, tales como los óxidos de magnesio (1,44-8,04 %, media 3,27 %), los de potasio (0,76-3,19 %, media 2,05), los de titanio (0,24-0,80 %, media 0,49 %), los de manganeso (0,04-0,28 %, media 0,13 %) y los de fósforo (0,05-0,28 %, media 0,13%). Dado que en ningún caso el intervalo de confianza en los distintos puntos de muestreo no supera el valor medio obtenido, es de esperar que no existan diferencias significativas en la concentración de los componentes mayoritarios dentro del área estudiada del asentamiento minero y por lo tanto, la composición puede reflejar los niveles de origen de los distintos elementos en las muestras.

Tabla 4.4. Componentes mayoritarios de las muestras de suelos y sedimentos del área de Salsigne, expresados con respecto al % de materia seca (n=2).

Muestra	Componentes mayoritarios (%)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅
S1	42,4 ± 0,6	8,6 ± 0,2	16,91 ± 0,13	11,84 ± 0,17	2,27 ± 0,06	2,00 ± 0,09	0,50 ± 0,02	0,21 ± 0,04	0,14 ± 0,02
S2	43,3 ± 0,9	13,9 ± 0,3	14,81 ± 0,11	4,50 ± 0,11	2,43 ± 0,02	2,41 ± 0,06	0,61 ± 0,02	0,10 ± 0,02	0,28 ± 0,02
S3	55,2 ± 0,6	12,18 ± 0,09	15,7 ± 0,6	1,41 ± 0,13	1,92 ± 0,02	2,58 ± 0,02	0,70 ± 0,02	0,09 ± 0,04	0,15 ± 0,04
S4	69,3 ± 0,5	13,18 ± 0,09	7,3 ± 0,3	0,64 ± 0,02	1,44 ± 0,02	3,19 ± 0,04	0,80 ± 0,02	0,10 ± 0,02	0,09 ± 0,04
S5	43,1 ± 0,2	6,1 ± 0,2	25,2 ± 0,3	2,10 ± 0,09	2,48 ± 0,02	1,93 ± 0,04	0,45 ± 0,04	0,08 ± 0,02	0,19 ± 0,04
S6	60,0 ± 1,0	12,0 ± 0,5	8,36 ± 0,09	4,46 ± 0,09	1,97 ± 0,04	2,46 ± 0,02	0,64 ± 0,02	0,18 ± 0,02	0,13 ± 0,04
S7	35,5 ± 0,3	6,39 ± 0,04	5,5 ± 0,3	25,5 ± 0,3	2,74 ± 0,02	1,38 ± 0,02	0,36 ± 0,02	0,13 ± 0,04	0,09 ± 0,02
S8	41,2 ± 0,3	5,36 ± 0,04	2,5 ± 0,2	24,3 ± 0,4	1,73 ± 0,02	0,76 ± 0,04	0,24 ± 0,06	0,09 ± 0,02	0,05 ± 0,02
S9	51,6 ± 0,4	10,0 ± 0,3	11,5 ± 0,5	7,2 ± 0,4	2,81 ± 0,19	2,27 ± 0,06	0,57 ± 0,02	0,12 ± 0,02	0,11 ± 0,04
S10	33,6 ± 0,8	9,05 ± 0,5	10,3 ± 0,3	28,51 ± 0,13	7,7 ± 0,3	1,83 ± 0,04	0,50 ± 0,02	0,18 ± 0,02	0,17 ± 0,04
S12	43,2 ± 0,6	7,73 ± 0,04	12,2 ± 0,2	12,16 ± 0,02	4,56 ± 0,02	1,94 ± 0,02	0,47 ± 0,04	0,14 ± 0,02	0,12 ± 0,02
S13	28,2 ± 1,6	5,8 ± 0,4	6,5 ± 0,4	24,4 ± 1,2	8,0 ± 0,5	1,56 ± 0,09	0,35 ± 0,04	0,08 ± 0,02	0,11 ± 0,02
S15	38,9 ± 0,5	5,9 ± 0,4	37,34 ± 0,02	14,24 ± 0,09	2,62 ± 0,02	1,12 ± 0,02	0,28 ± 0,02	0,28 ± 0,02	0,16 ± 0,04
S16	55,7 ± 0,5	9,63 ± 0,04	16,1 ± 0,7	0,93 ± 0,04	1,84 ± 0,02	2,55 ± 0,04	0,60 ± 0,02	0,04 ± 0,02	0,12 ± 0,02
S17	51,3 ± 0,2	8,7 ± 0,2	15,9 ± 1,0	6,4 ± 0,2	2,8 ± 0,3	2,35 ± 0,04	0,53 ± 0,04	0,13 ± 0,04	0,15 ± 0,04
S19	57,6 ± 0,7	12,44 ± 0,02	9,6 ± 0,11	3,16 ± 0,15	1,98 ± 0,02	2,91 ± 0,02	0,64 ± 0,02	0,06 ± 0,02	0,10 ± 0,02
S20	51,6 ± 0,8	10,3 ± 0,3	11,8 ± 0,4	8,0 ± 0,4	2,83 ± 0,13	2,71 ± 0,13	0,55 ± 0,04	0,14 ± 0,02	0,14 ± 0,02
S21	37,3 ± 0,3	5,71 ± 0,13	9,0 ± 0,2	15,47 ± 0,13	6,07 ± 0,04	1,39 ± 0,04	0,32 ± 0,02	0,19 ± 0,02	0,15 ± 0,04
S22	52,7 ± 0,3	7,83 ± 0,04	10,2 ± 0,3	10,99 ± 0,09	4,22 ± 0,09	2,74 ± 0,02	0,53 ± 0,02	0,20 ± 0,04	0,16 ± 0,02
S23	44,5 ± 0,2	6,06 ± 0,15	13,4 ± 0,3	15,4 ± 0,3	3,98 ± 0,15	1,54 ± 0,04	0,37 ± 0,04	0,16 ± 0,02	0,11 ± 0,02
S24	62,0 ± 0,5	8,23 ± 0,06	2,78 ± 0,06	10,31 ± 0,09	2,31 ± 0,02	1,46 ± 0,02	0,38 ± 0,02	0,05 ± 0,02	0,08 ± 0,02

4.3.3. FRACCIONAMIENTO DE LOS METALES PESADOS

La aplicación del SM&T-SES, permite obtener la fraccionación de los elementos considerados en las muestras de suelos y sedimentos de Salsigne que se muestran en la Tabla 4.5. En dicha tabla, los valores de la fracción residual son determinados como la diferencia del contenido pseudototal determinado por digestión, con respecto a la suma del contenido total movilizable. De dichos datos se obtienen los patrones de fraccionación para cada elemento y punto de muestreo que pueden observarse de la Figura 4.3 a la Figura 4.8.

Tabla 4.5. Contenido de metales en las diferentes fracciones del SM&T-SES de las muestras de suelos y sedimento del área de Salsigne. (mg kg⁻¹). F1) Fracción soluble en ácido. F2) Fracción reducible. F3) Fracción oxidable. F4) Fracción residual.

	Elemento	F1	F2	F3	F4
S1	As	361 ± 66	712 ± 84	283 ± 20	11913 ± 109
	Cd	13.8 ± 0.4	6.5 ± 0.2	2.9 ± 0.4	29.9 ± 0.9
	Cu	1117 ± 52	303 ± 63	1166 ± 17	1282 ± 13
	Ni	33.2 ± 1.7	15.5 ± 0.5	13.4 ± 1.0	23.3 ± 0.6
	Pb	8.0 ± 0.8	130 ± 2	37.1 ± 0.7	876 ± 7
	Zn	270 ± 9	195.1 ± 0.7	174 ± 12	1383 ± 13
S2	As	3840 ± 68	5688 ± 353	837 ± 58	17725 ± 165
	Cd	44.6 ± 0.4	47.7 ± 1.6	5.0 ± 1.1	48 ± 3
	Cu	3706 ± 10	2715 ± 176	1768 ± 290	1350 ± 10
	Ni	58.4 ± 0.8	68 ± 5	43.9 ± 1.5	77 ± 2
	Pb	12 ± 3	1253 ± 54	107 ± 3	351 ± 7
	Zn	961 ± 27	810 ± 53	188 ± 14	521 ± 11
S3	As	53.6 ± 0.7	7957 ± 739	779 ± 92	10036 ± 105
	Cd	4.6 ± 0.2	9.6 ± 1.0	1.19 ± 0.09	29.5 ± 0.8
	Cu	479 ± 34	731 ± 33	519 ± 84	379 ± 8
	Ni	9.6 ± 0.4	16 ± 2	43 ± 9	3.0 ± 0.3
	Pb	0.8 ± 0.2	281 ± 19	5.3 ± 0.6	464 ± 5
	Zn	425 ± 49	246 ± 48	119 ± 13	57 ± 3
S4	As	39 ± 3	1277 ± 78	121 ± 14	1177 ± 12
	Cd	1.40 ± 0.03	0.43 ± 0.09	0.010 ± 0.002	6.2 ± 0.4
	Cu	82 ± 3	99.4 ± 1.5	72 ± 4	689 ± 8
	Ni	3.6 ± 0.2	2.9 ± 0.2	10.3 ± 0.7	17.2 ± 0.5
	Pb	4.3 ± 0.7	108 ± 10	4.2 ± 0.2	54 ± 3
	Zn	44.0 ± 0.2	34 ± 4	0.015 ± 0.002	78 ± 4
S5	As	38.2 ± 0.3	13873 ± 567	794 ± 25	38399 ± 125
	Cd	1.490 ± 0.005	1.8 ± 0.4	0.011 ± 0.003	40.9 ± 0.8
	Cu	87.1 ± 1.1	173 ± 8	622 ± 37	251 ± 9
	Ni	3.95 ± 0.12	5.6 ± 0.7	14.0 ± 0.7	2.6 ± 0.2
	Pb	3.13 ± 0.13	118 ± 6	4.2 ± 0.5	869 ± 15
	Zn	62.3 ± 0.9	54.6 ± 1.9	5.4 ± 0.7	31 ± 2

Tabla 4.5. (Continuación). Contenido de metales en las diferentes fracciones del SM&T-SES de las muestras de suelos y sedimento del área de Salsigne. (mg·kg⁻¹). F1) Fracción soluble en ácido. F2) Fracción reducible. F3) Fracción oxidable. F4) Fracción residual.

	Elemento	F1	F2	F3	F4
S6	As	25.9 ± 0.9	885 ± 32	487 ± 19	2478 ± 13
	Cd	3.0 ± 0.6	3.3 ± 0.7	0.52 ± 0.12	17.6 ± 0.4
	Cu	17.9 ± 1.4	215 ± 23	168 ± 5	78 ± 5
	Ni	10.2 ± 0.6	10.0 ± 0.3	13.6 ± 0.6	7.6 ± 0.7
	Pb	7.1 ± 0.5	276 ± 9	26.5 ± 1.3	114 ± 9
	Zn	33.4 ± 0.6	94 ± 5	59.5 ± 1.8	258 ± 7
S7	As	25 ± 3	69 ± 8	156 ± 12	4917 ± 25
	Cd	1.0 ± 0.2	0.91 ± 0.10	0.010 ± 0.005	13.9 ± 0.4
	Cu	4.3 ± 1.0	23.3 ± 0.6	135 ± 11	204 ± 10
	Ni	4.7 ± 1.0	2.9 ± 0.4	30 ± 3	4.2 ± 0.2
	Pb	2.6 ± 0.3	23.9 ± 0.9	66 ± 3	165 ± 8
	Zn	6.2 ± 0.8	34 ± 4	17 ± 2	187 ± 9
S8	As	7.4 ± 1.8	40 ± 4	115 ± 14	663 ± 14
	Cd	0.34 ± 0.10	0.012 ± 0.03	0.017 ± 0.004	1.7 ± 0.3
	Cu	0.25 ± 0.08	3.0 ± 0.3	23 ± 5	1210 ± 16
	Ni	3.4 ± 0.9	2.9 ± 0.7	14 ± 2	32.4 ± 0.8
	Pb	1.8 ± 0.5	14 ± 3	37 ± 3	26.4 ± 0.6
	Zn	0.49 ± 0.08	6.9 ± 0.9	0.013 ± 0.006	385 ± 6
S9	As	324 ± 34	1713 ± 94	170 ± 7	3453 ± 56
	Cd	14.5 ± 1.7	12.4 ± 0.6	12.5 ± 0.7	67 ± 4
	Cu	2204 ± 329	864.7 ± 1.2	2044 ± 33	3234 ± 24
	Ni	40.5 ± 0.8	64 ± 3	39 ± 4	379 ± 15
	Pb	338 ± 45	1362 ± 17	255 ± 21	1610 ± 43
	Zn	1658 ± 25	942 ± 21	297 ± 14	2479 ± 12
S10	As	3153 ± 716	3654 ± 58	96 ± 3	1965 ± 25
	Cd	6.8 ± 1.4	17 ± 3	3.6 ± 0.3	27.9 ± 0.7
	Cu	3585 ± 704	2705 ± 36	1421 ± 150	2079 ± 10
	Ni	47 ± 10	61 ± 4	46.5 ± 0.4	23 ± 2
	Pb	12.8 ± 1.3	654 ± 12	84 ± 2	312 ± 11
	Zn	309 ± 57	361 ± 8	188 ± 8	100 ± 4
S12	As	38.1 ± 1.7	1660 ± 40	442 ± 12	12833 ± 59
	Cd	7.0 ± 0.2	5.9 ± 1.2	2.2 ± 0.2	20.1 ± 0.4
	Cu	589 ± 76	387 ± 9	632 ± 17	657 ± 12
	Ni	15.4 ± 0.6	15 ± 3	20.4 ± 0.9	7.1 ± 0.3
	Pb	0.151 ± 0.013	121 ± 7	21 ± 2	648 ± 7
	Zn	324 ± 27	266 ± 6	179 ± 14	510 ± 8
S13	As	6.8 ± 0.6	51.4 ± 0.9	228 ± 10	4160 ± 27
	Cd	0.39 ± 0.14	0.011 ± 0.003	0.20 ± 0.11	7.3 ± 0.5
	Cu	1.58 ± 0.09	1.63 ± 0.07	52.6 ± 1.1	118 ± 11
	Ni	4.7 ± 0.2	2.22 ± 0.12	41.7 ± 1.6	18.9 ± 0.8
	Pb	2.11 ± 0.08	3.6 ± 0.6	11.8 ± 0.4	77 ± 4
	Zn	1.8 ± 0.4	6.6 ± 0.6	76 ± 2	31 ± 3
S15	As	15.8 ± 0.9	207 ± 6	241 ± 6	2442 ± 24
	Cd	0.6 ± 0.02	8.8 ± 0.2	0.32 ± 0.13	5.1 ± 0.2
	Cu	0.012 ± 0.002	0.012 ± 0.04	34.7 ± 1.9	2544 ± 46
	Ni	19 ± 3	0.014 ± 0.03	25.2 ± 1.0	68 ± 3
	Pb	1.0 ± 0.3	157 ± 3	53.3 ± 10	1332 ± 31
	Zn	3779 ± 143	2888 ± 36	2469 ± 25	6503 ± 26

Tabla 4.5. (Continuación). Contenido de metales en las diferentes fracciones del SM&T-SES de las muestras de suelos y sedimento del área de Salsigne. (mg kg⁻¹). F1) Fracción soluble en ácido. F2) Fracción reducible. F3) Fracción oxidable. F4) Fracción residual.

	Elemento	F1	F2	F3	F4
S16	As	31 ± 4	13768 ± 53	356 ± 5	13661 ± 87
	Cd	0.78 ± 0.02	1.31 ± 0.12	0.52 ± 0.09	28 ± 3
	Cu	123 ± 8	151.4 ± 0.7	212 ± 3	235 ± 15
	Ni	2.86 ± 0.09	4.2 ± 1.0	25.9 ± 0.5	4.7 ± 0.4
	Pb	2.47 ± 0.15	51 ± 2	2.9 ± 0.2	528 ± 14
	Zn	76 ± 12	38.1 ± 1.5	61 ± 7	67 ± 3
S17	As	17.1 ± 0.9	5024 ± 41	610 ± 15	12705 ± 54
	Cd	0.40 ± 0.02	7.6 ± 0.3	1.2 ± 0.2	58 ± 4
	Cu	438 ± 24	506 ± 44	411 ± 42	528 ± 5
	Ni	1.10 ± 0.13	16.4 ± 0.8	29 ± 5	8.0 ± 0.3
	Pb	0.015 ± 0.02	156 ± 10	9.2 ± 1.1	399 ± 16
	Zn	102 ± 3	257 ± 5	111 ± 13	1691 ± 19
S19	As	56.7 ± 1.8	2725 ± 94	102 ± 9	3475 ± 29
	Cd	1.90 ± 0.09	0.70 ± 0.02	2.1 ± 0.2	20.2 ± 0.3
	Cu	150 ± 5	124 ± 6	82 ± 4	233 ± 15
	Ni	5.0 ± 0.4	4.3 ± 0.2	15.3 ± 0.6	9.6 ± 0.4
	Pb	2.4 ± 0.2	47.1 ± 1.3	6.2 ± 0.3	116 ± 5
	Zn	81.5 ± 0.6	44.4 ± 1.6	1.1 ± 0.3	139 ± 6
S20	As	13 ± 4	1211 ± 63	770 ± 82	7150 ± 14
	Cd	5.90 ± 0.10	6.6 ± 0.3	2.10 ± 0.10	28 ± 3
	Cu	356 ± 11	383 ± 39	458 ± 76	336 ± 13
	Ni	12.5 ± 0.6	17.0 ± 0.2	14 ± 4	20.3 ± 0.2
	Pb	11.42 ± 0.04	264 ± 9	50 ± 4	247 ± 25
	Zn	317 ± 26	301 ± 12	111 ± 13	367 ± 17
S21	As	10.3 ± 1.1	87 ± 4	131 ± 17	5592 ± 45
	Cd	4.2 ± 0.3	4.0 ± 0.2	1.02 ± 0.08	12.4 ± 0.7
	Cu	23.4 ± 0.2	9.8 ± 0.2	410 ± 18	206 ± 12
	Ni	10.3 ± 0.3	8.6 ± 0.9	13 ± 3	2.7 ± 0.3
	Pb	4.4 ± 0.6	58 ± 3	159 ± 13	304 ± 17
	Zn	110 ± 9	130 ± 4	81 ± 7	27.6 ± 0.5
S22	As	4.0 ± 0.3	160 ± 18	193 ± 37	2943 ± 30
	Cd	2.61 ± 0.03	3.3 ± 0.6	0.8 ± 0.2	22.7 ± 0.8
	Cu	35.2 ± 1.1	6.3 ± 1.4	230 ± 25	159 ± 3
	Ni	8.5 ± 0.6	13 ± 2	27.1 ± 0.2	13.5 ± 0.4
	Pb	5.6 ± 0.8	68 ± 4	15.8 ± 1.2	239 ± 15
	Zn	112 ± 14	243 ± 5	207 ± 25	248 ± 16
S23	As	0.8 ± 0.2	69 ± 2	121 ± 3	3726 ± 21
	Cd	1.35 ± 0.14	0.013 ± 0.005	0.90 ± 0.10	20.1 ± 0.4
	Cu	0.017 ± 0.02	0.012 ± 0.006	187 ± 14	345 ± 14
	Ni	9.9 ± 1.9	0.015 ± 0.003	33.17 ± 0.05	5.3 ± 0.3
	Pb	0.014 ± 0.03	0.014 ± 0.002	63 ± 10	119 ± 18
	Zn	27 ± 5	258 ± 16	454 ± 58	29.7 ± 0.6
S24	As	3.3 ± 0.5	44 ± 6	168 ± 40	428 ± 21
	Cd	0.20 ± 0.06	0.019 ± 0.002	0.31 ± 0.09	4.6 ± 0.2
	Cu	0.015 ± 0.03	25 ± 5	36 ± 4	19 ± 2
	Ni	2.5 ± 0.8	2.5 ± 0.5	11.5 ± 1.4	4.5 ± 0.7
	Pb	0.010 ± 0.03	15 ± 3	7.0 ± 1.9	47 ± 8
	Zn	0.012 ± 0.04	18 ± 4	28.9 ± 0.7	22.6 ± 0.3

Con el objetivo de prevenir interpretaciones incorrectas de los patrones de fraccionamiento, estos se suministran por una parte normalizados con respecto al contenido pseudototal de cada elemento en cada muestra y por otra parte, representados considerando la cantidad pseudototal de cada elemento en cada muestra.

Por otra parte, mediante el coeficiente de correlación no-paramétrico de Spearman (r_s), se evalúa la existencia de correlaciones entre el contenido de los metales en las distintas fracciones y los componentes mayoritarios de las muestras estudiadas. Únicamente se indican las correlaciones más significativas, las cuales permitirán entender las distribuciones observadas de los distintos elementos estudiados. El empleo de este coeficiente se basa en su insensibilidad frente a la presencia de valores anómalos (outliers) y el hecho de no requerir una normalidad por parte de los datos tratados.⁹

4.3.3.1. FRACCIONACIÓN DE As

La distribución de As que se presenta en la Figura 4.3, resulta fundamentalmente residual, con un valor promedio del 72% correspondiente a 7.707 mg·kg⁻¹, la cual puede sugerir un carácter litogénico de este elemento. No obstante, la continuada aportación antropogénica de este elemento desde la época de los romanos, fecha en la que se data el inicio de la explotación,¹⁰ implica una asimilación favorecida de este elemento por parte del material geológico. Concretamente por parte de hidróxidos amorfos de Al y superficies minerales de aluminosilicatos así como oxihidróxidos de hierro resistentes a los extractantes empleados en las distintas etapas de los SES,¹¹ hecho que queda corroborado por las correlaciones significativas ($\alpha=0,05$) observadas entre los contenidos de As de la fracción residual y los contenidos de Fe₂O₃ ($r_s=0,636$, $p=0,002$). Este proceso de pedogénesis repercute en las concentraciones observadas para estas muestras que en algunos casos llegan a ser desproporcionadas en cualquier fracción considerada, indicando el gravísimo peligro asociado. A pesar que la distribución promedio de las muestras estudiadas en la fracción soluble en ácido es minoritaria (3%), el contenido promedio resultante en dicha fracción (384 mg·kg⁻¹) supera ampliamente los límites de intervención de la legislación holandesa, remarcando especialmente las muestras S1, S2, S9 y S10.

De igual modo ocurre al considerar la distribución en la fracción reducible, la segunda en orden de importancia tras la fracción residual, donde un porcentaje promedio del 20%, concretamente 2.899 mg·kg⁻¹, sugiere que los contenidos movilizables bajo condiciones reductoras llegan a ser considerablemente importantes. Este hecho se explica considerando la correlación significativa ($\alpha=0,05$) existente entre los contenidos de As movilizables bajo condiciones reductoras y los óxidos de

hierro, así como de aluminio ($r_s=0,649$, $p=0,001$ para Fe_2O_3 ; $r_s=0,612$, $p=0,001$, para Al_2O_3). El As liberado en la fracción reducible supera ampliamente las concentraciones observadas en la fracción soluble en ácido, lo que se encuentra en concordancia con la consabida afinidad del As por la adsorción sobre óxidos como los de Al o Fe. Así, para este último se ha observado la formación de complejos de As(V) con la ferrihidrita o la goetita, mediante la técnica de EXAFS.¹² Dicha afinidad, depende de diversos factores biogeoquímicos como el tamaño de partícula, el contenido de materia orgánica, la naturaleza de los constituyentes minerales, el pH o el potencial redox.^{13,14}

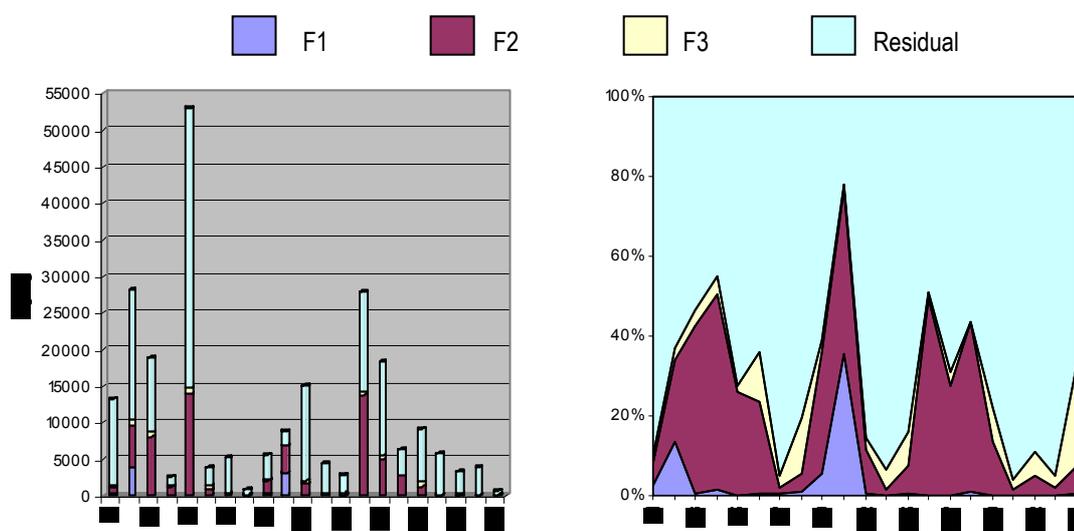


Figura 4.3. Patrón de fraccionamiento de As para los diferentes puntos de muestreo con respecto al contenido pseudototal ($mg \cdot kg^{-1}$) y expresado en porcentaje de la cantidad total

Al igual que en la fracción soluble en ácido, la fracción oxidable es minoritaria para este elemento (6% correspondiente a un promedio de $343 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), hecho lógico si consideramos el bajo contenido de materia orgánica de las muestras en estudio y una preferencia a adsorberse sobre los óxidos de hierro cristalinos y amorfos. De la misma forma que en la fracción reducible y la residual, en la fracción oxidable se observa una correlación significativa ($\alpha=0,05$) de los contenidos de As con Fe_2O_3 ($r_s=0,595$, $p=0,004$). En este caso, este hecho podría explicarse por la disolución de los oxihidróxidos de hierro que han resistido las condiciones de extracción de la fracción reducible (agotamiento del extractante o por el recubrimiento de los oxihidróxidos de hierro por parte de la materia orgánica).¹⁵ Dicha disolución, puede llevarse a cabo a través del ácido oxálico, producto mayoritario de la descomposición de la materia orgánica por el H_2O_2 .^{16,17}

Por otra parte, la carga contaminante representada por los distintos elementos, puede llegar a saturar las posiciones de adsorción de dicha fracción condicionando la adsorción de otros elementos menos favorecidos como es el caso del As. En otros casos, la aplicación de los SES sobre muestras cuyo aporte antropogénico ha sido similar al caso en estudio (una explotación minera) conducen a distribuciones semejantes, donde el As se encuentra principalmente distribuido en la fracción residual.¹⁸ Estos resultados contradicen lo genéricamente considerado que la fracción residual se relaciona preferentemente con aportes litogénicos. No obstante, en los casos de las explotaciones mineras, esa aparente contradicción puede atribuirse a una limitación del SES aplicado, dado que las elevadas concentraciones de los contaminantes consumen los reactivos extractantes provocando una fraccionación no representativa, es decir, un contenido residual sobreestimado.

4.3.3.2. FRACCIONACIÓN DE Cd

La fraccionación observada para el Cd en la Figura 4.4, muestra un patrón similar al obtenido para el As. Es decir, una distribución mayoritariamente residual (72%) con un promedio de 24 mg·kg⁻¹. De forma similar, se obtienen correlaciones significativas ($\alpha=0,05$) de los contenidos residuales de Cd con Al₂O₃ y Fe₂O₃ ($r_s=0,471$, $p=0,03$; $r_s=0,638$, $p=0,002$). A pesar de que con frecuencia se ha observado el Cd como un elemento fácilmente movilizable, presentando una distribución con porcentajes importantes en las fracciones más lábiles, en el caso de las explotaciones mineras, este elemento se distribuye principalmente en la fracción residual como consecuencia de una asociación prioritaria sobre minerales primarios.^{7,19} A diferencia de la distribución de As, en el caso del Cd, el contenido en la fracción soluble en ácido es relativamente mayor y equiparable al observado en la fracción reducible, 11 y 13 % respectivamente, 6 y 7 mg·kg⁻¹, dada la tendencia natural del Cd a encontrarse asociado a fracciones más lábiles (carbonatos, sulfatos, etc.). En el caso de la fracción reducible, los contenidos de Cd se correlacionan significativamente ($\alpha=0,05$) con los de Fe₂O₃ ($r_s=0,554$, $p=0,009$). La distribución en la fracción oxidable, al igual que en el caso del As, se considera minoritaria (4%, con un promedio de 1,7 mg·kg⁻¹), dadas las cantidades de materia orgánica presentes y la formación de complejos más estables con otros elementos tales como Cu y Pb.¹ Para este elemento, los valores promedio en las distintas fracciones, superan el valor objetivo de la legislación holandesa, sin superar el valor de intervención, a excepción del contenido de la fracción residual. Con respecto a este elemento, dichos valores sugieren la necesidad de un control continuado del área en estudio, a excepción de las muestras S1, S2 y S9 en la fracción soluble en ácido, S2, S9 y S10 en la fracción reducible y S9 en la fracción oxidable, las cuales requieren una intervención inmediata dadas las cantidades movilizables bajo las diferentes condiciones representadas por dichas fracciones.

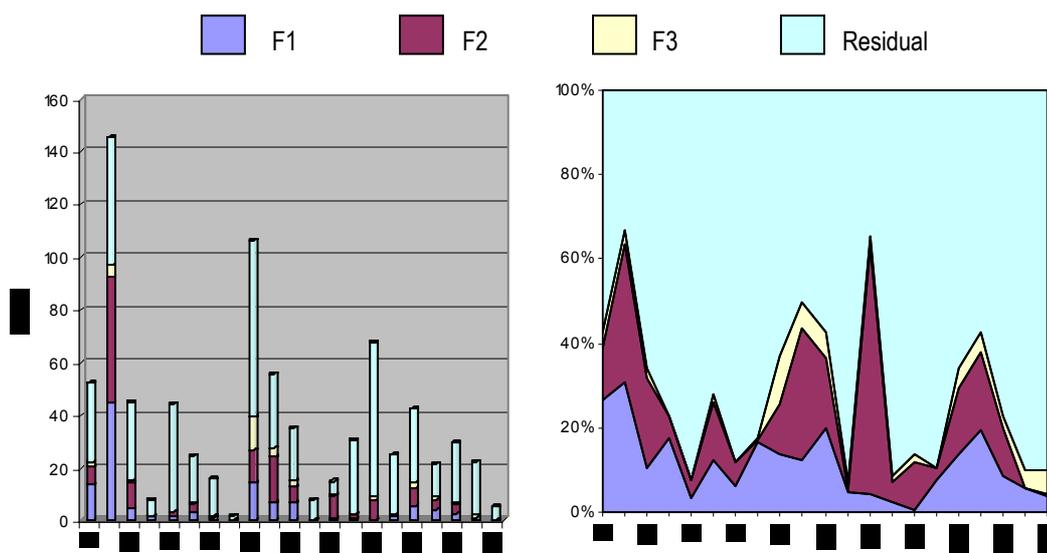


Figura 4.4. Patrón de fraccionamiento de Cd para los diferentes puntos de muestreo con respecto al contenido pseudototal ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) y expresado en porcentaje de la cantidad total.

4.3.3.3. FRACCIONACIÓN DE Cu

En la fraccionación del Cu presentada en la Figura 4.5, se observa un cambio sustancial en el patrón fraccionamiento con respecto al de elementos anteriormente presentados. La distribución promedio de dicho elemento en la fracción oxidable (29% , $509\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) gana en importancia, siendo la segunda fracción que presenta una distribución promedio más elevada tras la observada en la fracción residual (41% , $769\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). Este hecho hay que asociarlo a la afinidad de este elemento con la materia orgánica y la formación de complejos estables, que con cierta frecuencia se han observado.²⁰ No obstante, dado el reducido contenido de materia orgánica de las muestras estudiadas, los contenidos de la fracción oxidable deberían asociarse más bien a restos de fracción reducible no disuelta que son destruidos al emplear el peróxido de hidrógeno, es decir, óxidos de hierro dada la correlación significativa ($\alpha=0,05$) observada ($r_s=0,495$, $p=0,023$). Al igual que en el caso del As, dicha correlación podría atribuirse a la disolución de los oxihidróxidos de hierro. En cualquier caso, las cantidades promedio movilizables bajo condiciones oxidantes, superan ampliamente el límite de intervención establecido por la legislación holandesa, indicando un riesgo asociado considerable y la necesidad de actuación. Dicha necesidad, se ve igualmente requerida al considerar la distribución promedio observada en la fracción soluble en ácido y en la fracción reducible, que aunque equitativas entre sí, 14 y 16% respectivamente, e inferiores a la fracción oxidable, conllevan unos contenidos promedio movilizables que superan límites anteriormente mencionados, 619 y $449\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ respectivamente. La fraccionación obtenida en este tipo de muestras, denota que el Cu es un elemento que se presenta preferentemente en formas extractables más que residuales, dado que el porcentaje del elemento

disponible supera al existente en la fracción residual. Este hecho resulta similar al observado en otras investigaciones de suelos contaminados por explotaciones mineras en las que se confirma este aspecto mediante investigaciones de SEM/EDX.²¹

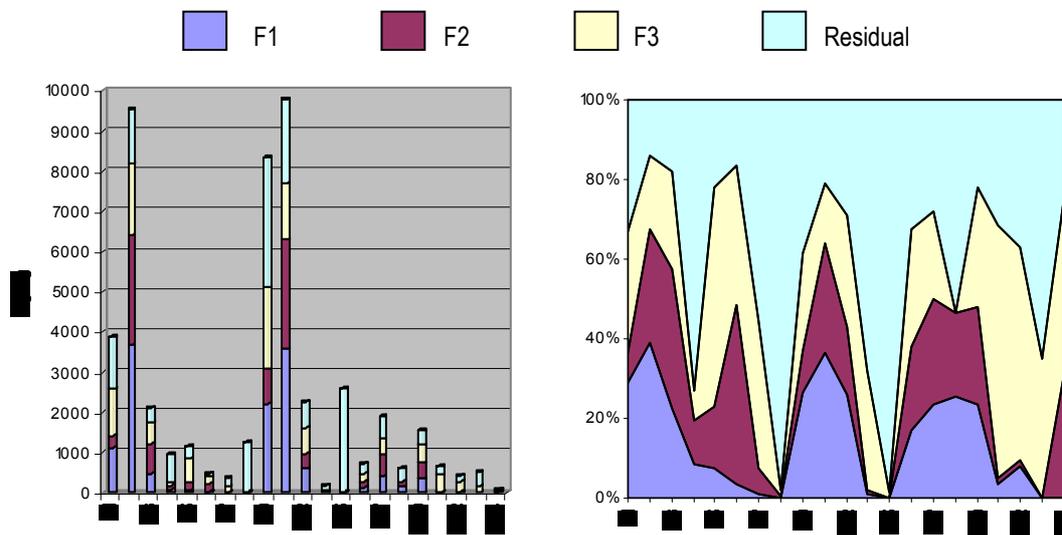


Figura 4.5. Patrón de fraccionamiento de Cu para los diferentes puntos de muestreo con respecto al contenido pseudototal ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) y expresado en porcentaje de la cantidad total.

4.3.3.4. FRACCIONACIÓN DE Ni

La principal diferencia que se atisba en la fraccionación presentada por el Ni en la Figura 4.6, es una distribución en la que el carácter residual deja de ser mayoritario. En este caso, se invierte el orden de importancia observado para Cu, predominando la fracción oxidable (41%, $25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) sobre la fracción residual (25%, $86 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). En este caso, el predominio de las fracciones menos movilizables, es consecuencia de la presencia de Ni adsorbido u ocluido dentro de sesquióxidos, fijado en el retículo cristalino arcilloso u ocluido en residuos orgánicos²² o asociado a sulfuros, a óxidos de hierro o aluminosilicatos presentes en áreas mineras.²¹ La distribución de Ni en la fracción soluble en ácido y la fracción reducible resulta equitativa e inferior a la observada en las fracciones menos movilizables (oxidable y residual), obteniéndose unos porcentajes promedio del 16 y 17% respectivamente, es decir 12 y $16 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, hecho este que se debe a lo descrito anteriormente. En cualquier caso, se trata de uno de los elementos de menor riesgo asociado, al presentar valores pseudototales reducidos y una distribución predominante en las fracciones menos movilizables (F3 y Residual). Únicamente en determinadas muestras se superan los valores de intervención fijados por la legislación holandesa para Ni, hecho diferencial con respecto al grado de contaminación liberable expuesto por otros elementos.

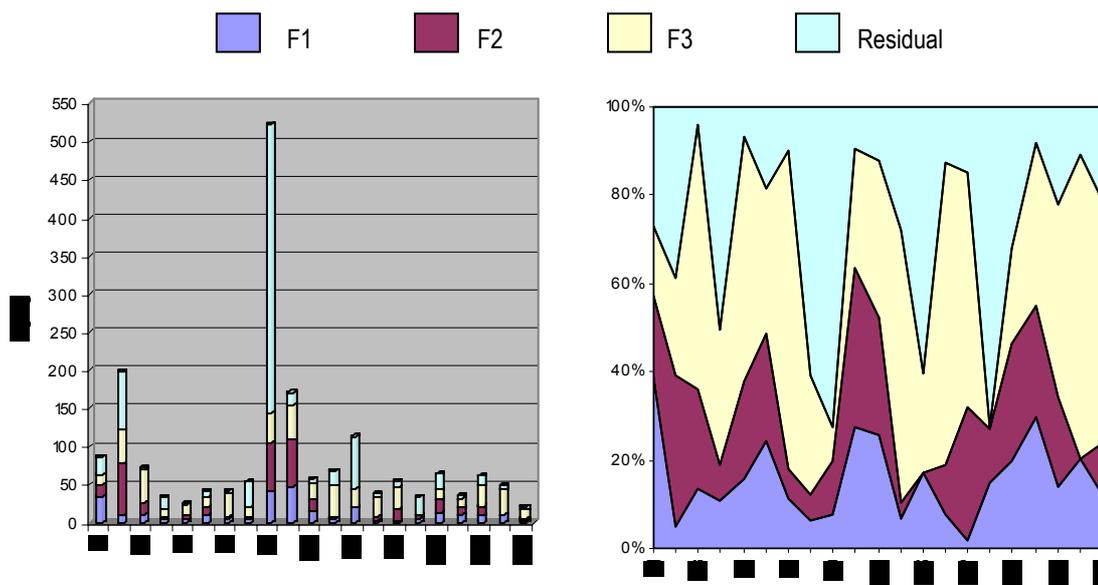


Figura 4.6. Patrón de fraccionamiento de Ni para los diferentes puntos de muestreo con respecto al contenido pseudototal ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) y expresado en porcentaje de la cantidad total.

4.3.3.5. FRACCIONACIÓN DE Pb

En suelos contaminados por actividades mineras, el Pb acostumbra a presentarse en forma de galena (PbS), pirita (FeS_2), anglesita (PbSO_4) o cerusita (PbCO_3).¹ Por ello, la baja disponibilidad de éste es comprensible si se compara con muestras contaminadas por otra fuente contaminante distinta tal como la combustión de gasolinas por parte del tráfico rodado.²³ Este hecho ha de asociarse a la baja solubilidad de las fases o fracciones a las que se encuentra asociado el Pb.²⁴⁻²⁵ De este modo, y al igual que en la fraccionación del resto de elementos considerados con anterioridad, con la excepción del Ni, el Pb se distribuye fundamentalmente en la fracción residual, mostrando un porcentaje promedio del 60% en dicha fracción (media de $415 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). Las razones de dicha asociación deben atribuirse no solo a la baja solubilidad de las fracciones a las que se asocia, sino también al proceso de pedogénesis del material geológico. Este proceso, viene señalado por una correlación significativa elevada ($\alpha=0,05$) con los contenidos de Fe_2O_3 ($r_s=0,834$, $p<0,0001$), lo cual indicaría la oclusión de este elemento en el interior de estructuras estables como la de óxidos de hierro cristalinos resistentes a las condiciones de extracción empleadas en el SM&T-SES. No obstante, se observa una clara diferencia con respecto a los patrones de fraccionamiento de los otros elementos, al observar un porcentaje importante de Pb asociada a la fracción reducible (28%, $246 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), tal y como se deduce de la Figura 4.7.

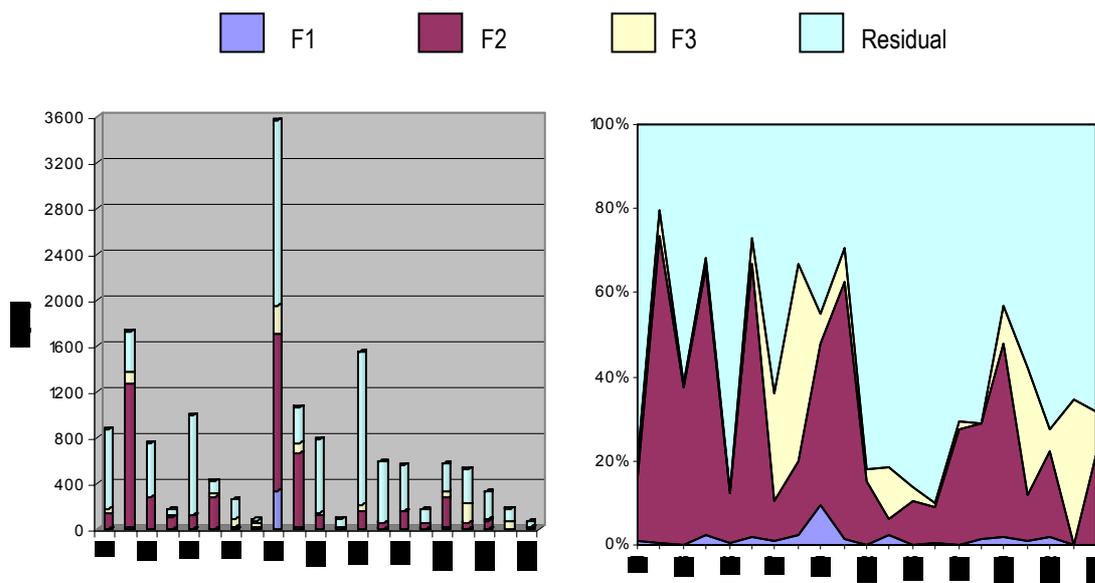


Figura 4.7. Patrón de fraccionamiento de Pb para los diferentes puntos de muestreo con respecto al contenido pseudototal (mg kg^{-1}) y expresado en porcentaje de la cantidad total.

Dicha distribución que con frecuencia es considerada como típica,²⁶ es debida a que el Pb se adsorbe fuertemente sobre los óxidos de hierro y manganeso, especialmente sobre estos últimos, a través de mecanismos de adsorción específica o formando minerales específicos como la coronadita $[\text{Pb}(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{2+})_8\text{O}_{16}]$.²⁷ Sin embargo, los bajos y homogéneos contenidos de MnO no muestran una correlación significativa, la cual si es observada para Fe_2O_3 ($r_s=0,451$, $p=0,040$), por lo que la distribución de Pb en la fracción reducible la atribuimos a su afinidad por los óxidos de hierro. En cuanto al papel desempeñado por la fracción soluble en ácido, este resulta minoritario al mostrar una distribución promedio del 1,4%, 20 mg kg^{-1} . Únicamente resulta reseñable la muestra S9, donde las cantidades liberables superan el límite objetivo de la legislación holandesa, 338 mg kg^{-1} . El contenido observado en la fracción oxidable (11%, 49 mg kg^{-1}), sólo resulta destacable puntualmente para algunas muestras, como S2, S9 o S21 en las que se supera el valor objetivo. Este porcentaje reducido debe atribuirse a la saturación de la poca materia orgánica presente en las muestras por parte de otros elementos para los que presenta mayor afinidad, como por ejemplo Cu.

4.3.3.6. FRACCIONACIÓN DE Zn

La fraccionación de Zn, ver Figura 4.8, resulta destacable por la elevada movilidad de dicho elemento si consideramos los contenidos promedio en la fracción soluble en ácido (22%, 414 mg kg^{-1}), porcentaje promedio idéntico al observado en la fracción reducible, con un valor promedio de 344 mg kg^{-1} y ligeramente superior al de la fracción oxidable (16%, 230 mg kg^{-1}). Mientras que los contenidos de Zn

en la primera fracción se correlacionan significativamente ($\alpha=0,05$) con los contenidos de Fe_2O_3 ($r_s=0,670$, $p=0,001$) lo que denotaría una falta de selectividad del ácido acético con respecto a dichos óxidos, en las fracciones reducible y oxidable la correlación significativa ($\alpha=0,05$) se observa entre los contenidos de Zn y los de Fe_2O_3 ($r_s=0,604$, $p=0,004$ en F2; $r_s=0,505$, $p=0,02$ en F3) y MnO ($r_s=0,565$, $p=0,008$ en F2; $r_s=0,621$, $p=0,003$ en F3). Mientras la correlación observada con la fracción reducible es lógica, la existencia de la correlación con la fracción oxidable en el caso de los oxihidróxidos de hierro es atribuible a lo anteriormente explicado para los casos del As y el Cu. En el caso de la correlación observada entre la fracción oxidable y los óxidos de manganeso, la persistencia de dichos óxidos como consecuencia de un probable consumo prematuro del extractante en la fracción reducible, puede conllevar la oxidación catalizada del MnO a $\text{pH} < 5$ en presencia de H_2O_2 ,¹⁵ de modo que las cantidades liberadas de Zn se correlacionen con el contenido de MnO. En todos los casos, se sobrepasa el valor objetivo propuesto por la legislación holandesa por lo que se suscita el necesario control.

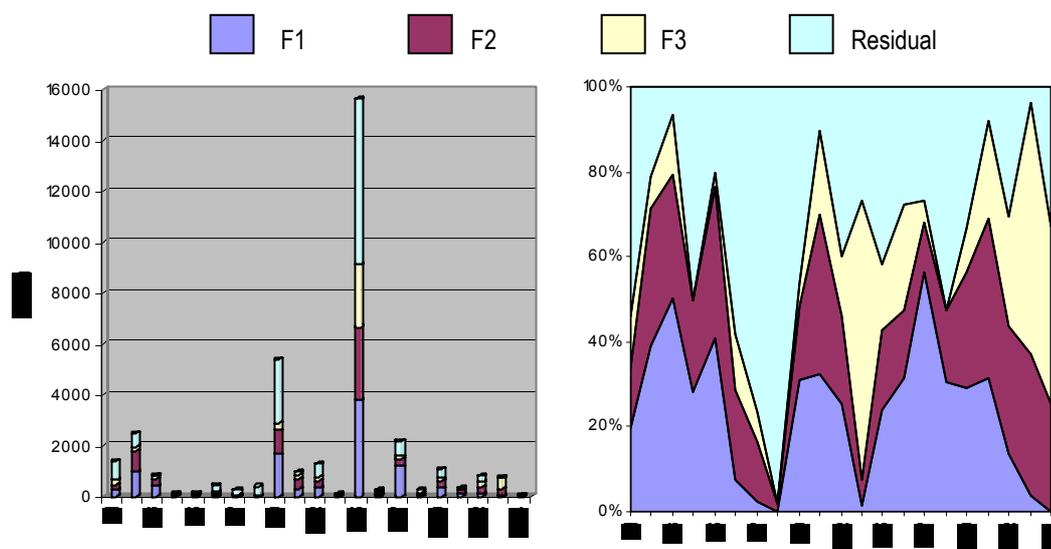


Figura 4.8. Patrón de fraccionamiento de Zn para los diferentes puntos de muestreo con respecto al contenido pseudototal ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) y expresado en porcentaje de la cantidad total

A pesar de una distribución con unas características genéricas de mayor disponibilidad, la distribución de Zn resulta principalmente residual (39%). Este hecho, debe atribuirse a la presencia de este elemento en residuos de piritas como sustituto isomórfico del Fe o en forma de sulfuro de Zn, formas que se ven poco alteradas o degradadas en las diferentes etapas de los SES.¹⁹ No obstante, al igual que en el caso del Cu y el Ni, el porcentaje residual es inferior a la suma del contenido total movilizable

por lo que el aporte litogénico no es suficiente como para entender la elevada disponibilidad de este elemento. El hecho de que dicha movilización sea más favorable implica la existencia de causas antropogénicas y que en este caso están claramente relacionadas con la actividad minera en el área de estudio.

4.3.4. PORCENTAJES DE LABILIDAD

A partir de los datos de los SES, puede obtenerse un parámetro conocido como porcentajes de labilidad.⁹ Dichos porcentajes se entienden como la cantidad total movilizable, considerando lábiles las tres fracciones del SM&T-SES, ($\Sigma F1+F2+F3$), con respecto al contenido pseudototal. Si se ajustan los porcentajes distribuidos en cada fracción al 100%, tras la eliminación de la contribución residual, es posible representar los datos obtenidos en un diagrama ternario, tal y como se observa en la Figura 4.9 y en la Figura 4.10. De este modo, se obtiene una visualización de la agrupación mayoritaria de las muestras en función del elemento estudiado y la fracción a la que se encuentra principalmente asociado. La evaluación de dichos porcentajes de labilidad nos muestra que los elementos más móviles resultan ser Cu, Ni y Zn con unos valores promedios de 61, 72 y 62 % respectivamente. El resto de elementos presentan unos porcentajes promedio mucho más reducidos, siendo el más elevado el de Pb 40%, mientras que As y Cd resultan ser los de menor labilidad al presentar un 29 y 28% respectivamente. La representación de dichos porcentajes, permite percibir a partir de la Figura 4.9, la principal asociación del Pb con la fracción reducible y en cierto modo homogénea, ya que al menos 17 muestras presentan una distribución superior al 70% en dicha fracción. En el caso del Cu, normalmente asociado a la fracción orgánica,²⁸ se presenta una distribución que no resulta tan homogénea como la de Pb, de forma que solo 8 muestras, presentan una distribución superior al 60% en dicha fracción, distribuyéndose el resto de muestras de forma equitativa entre las tres fracciones en la zona central del diagrama ternario. Para Cd, se observa una distribución fundamentalmente asociada a la fracción soluble en ácido y a la fracción reducible, ya que a excepción de una muestra, el resto presentan porcentajes inferiores al 40% en la fracción oxidable. Para el resto de elementos considerados en la Figura 4.10, el As presenta un comportamiento similar al exhibido por el Pb y al menos 10 muestras presentan una distribución superior al 60 % en la fracción reducible, mientras el resto de muestras se distribuye principalmente en la fracción oxidable. La elevada labilidad de Ni se asocia fundamentalmente a su distribución mayoritaria en la fracción oxidable, 9 muestras superan un 60% en esta fracción, mientras que en el caso de Zn, el hecho más destacable es la distribución equitativa entre la fracción reducible y la soluble en ácido.

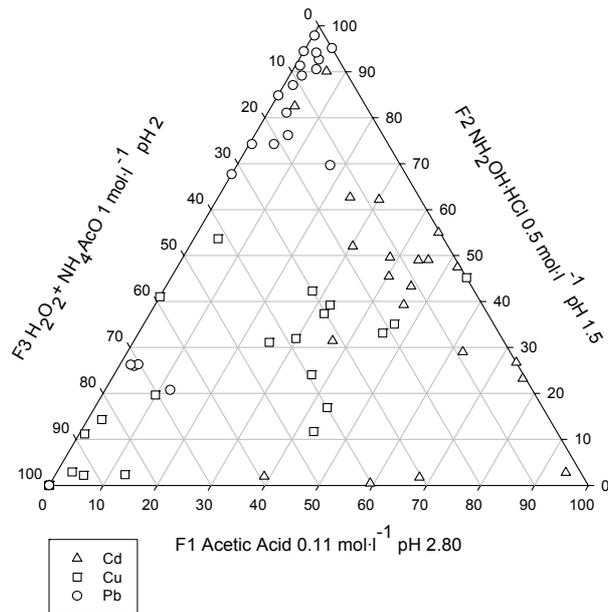


Figura 4.9. Porcentajes de labilidad de Cd, Cu y Pb en las muestras de suelos y sedimentos contaminados de Salsigne.

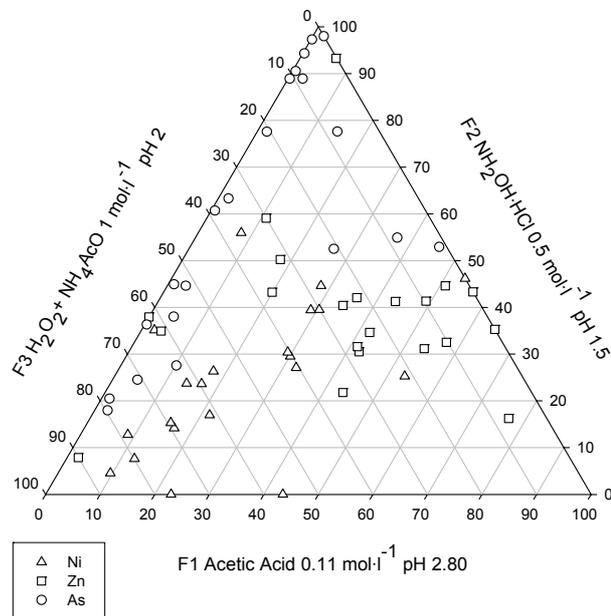


Figura 4.10. Porcentajes de labilidad de As, Ni y Zn en las muestras de suelos y sedimentos contaminados de Salsigne.

4.4. ANÁLISIS ESTADÍSTICO MULTIVARIABLE

Como consecuencia de la complejidad y la elevada varianza de los datos medioambientales, el uso de los métodos estadísticos comunes se ve limitado a la hora de asesorar el grado de contaminación del área estudiada, por lo que la aplicación de los métodos estadísticos multivariantes es más recomendable.²⁹ Dentro de dichos métodos multivariantes, se empleó el Análisis por Componentes Principales (PCA),³⁰ así como el Análisis Jerárquico de Clusters (HCA)³¹ con el objetivo de buscar la reducción de la dimensionalidad de la matriz de datos para manifestar posteriormente estructuras o agrupaciones en los objetos que no eran evidentes en los datos originales, conservando toda la información experimental. La representación combinada de las puntuaciones y las cargas (scores y loadings) obtenidos tras el PCA, permiten identificar grupos de muestras con características similares, así como las correlaciones existentes entre las variables originales. Por otra parte, permiten caracterizar las cargas antropogénicas y litogénicas, la identificación de descargas sustanciales y la detección de interacciones entre los componentes.³² El análisis factorial,³³ se llevó a cabo evaluando los componentes principales y computando aquellos que presentaban valores superiores a 1 (Criterio Kaiser).³⁴ Posteriormente, se efectuó una rotación de los componentes principales mediante el algoritmo normalizado Varimax.³⁵ Este, permite una interpretación de los componentes principales más sencilla, al maximizar la varianza de los factores extraídos y reducir la incertidumbre que acompaña inicialmente a los loadings de los factores sin rotar. La rotación Varimax de la matriz, se aplicó tras el análisis factorial, empleando aquellos componentes principales que contribuían más de un 5% a la varianza total del conjunto de datos. El HCA, se aplicó empleando distintos métodos de aglomeración para comprobar la robustez de éste, siendo principalmente empleado el método de Ward,³⁶ mientras que como medida de la similitud entre variables o casos, se empleó el cuadrado de la distancia Euclidiana.³⁷ La aplicación del PCA y HCA, se llevó a cabo mediante distintos paquetes estadísticos informáticos descritos en el apartado 2.3.

4.4.1. TRANSFORMACIÓN DE LOS DATOS

Para realizar el tratamiento estadístico mencionado y dada la extrema asimetría y amplitud de la población de las distintas variables obtenidas en los histogramas de los datos originales, fue necesario efectuar una transformación de los datos originales. Su objetivo es la estandarización de los datos en busca de la eliminación del efecto de las diferencias en los órdenes de magnitud de los valores de las distintas variables, de forma que mediante las consiguientes transformaciones, estos inconvenientes pueden subsanarse.³⁸ Es más, la identificación de datos anómalos es necesaria en caso de

distribuciones asimétricas, ya que pueden conducir a conclusiones erróneas en el transcurso de los análisis estadísticos. Concretamente, los elevados valores de As y Zn observados en algunas muestras son un claro ejemplo de la falta de simetría observada. Dichas distribuciones, revelan la falta de normalidad de las distintas poblaciones de datos y la necesidad de aplicar una transformación logarítmica. Se trata de una transformación ampliamente empleada para normalizar distribuciones asimétricas con valores relativamente altos de la variable, que podrían ser considerados como outliers. En el caso de las muestras de Salsigne, a pesar de una reducción de la asimetría y la amplitud de la distribución de los datos de los diferentes elementos en las diferentes fracciones, el número de variables que continuaban sin tener una distribución normal seguía siendo demasiado elevado. De este modo, fue necesario aplicar una transformación alternativa, concretamente, la transformación Box-Cox, frecuentemente empleada en el tratamiento y transformación de datos en estudios medioambientales.^{39,40} Dicha transformación viene dada por la Ecuación 4.1, donde y es el valor transformado y x el valor a ser transformado.

$$\text{Ecuación 4.1} \quad y = \begin{cases} \frac{x^\lambda - 1}{\lambda} & \lambda \neq 0 \\ \ln(x) & \lambda = 0 \end{cases}$$

Para una serie de datos (x_1, x_2, \dots, x_n) , el parámetro λ es estimado basándose en la suposición de que los valores transformados (y_1, y_2, \dots, y_n) , siguen una distribución normal. Cuando $\lambda=0$, la transformación se convierte en logarítmica. En el caso del presente estudio, se observó que una transformación de Box-Cox confería una normalidad más efectiva a la observada en la transformación logarítmica para un nivel de significación de 0.05. Sin embargo, la excepción a esta tendencia la presentan los datos de Pb en la fracción soluble en ácido y Ni en la fracción oxidable, los cuales carecen de normalidad. La serie de parámetros que nos permiten evaluar la normalidad de la distribución de las poblaciones de las distintas variables, ya sean los valores originales o los obtenidos tras aplicar la transformación logarítmica o la de Box-Cox, se expresan en la Tabla 4.6. Estos parámetros nos permiten conocer la asimetría de la distribución (skewness), su amplitud (kurtosis) o si los datos de las variables siguen una distribución normal (test de Kolmogorov-Smirnov (K-S d)). Una vez evaluadas las distintas poblaciones de las diferentes variables, se empleó el consiguiente análisis estadístico multivariable sobre los valores obtenidos al aplicar la transformación de Box-Cox.

Tabla 4.6. Asimetría, amplitud y nivel de significación para el test de normalidad de Kolmogorov-Smirnov de los datos originales, transformados logarítmicamente y transformados por Box-Cox de los datos de las extracciones de las muestras de Salsigne. *Sombreados y en cursiva, variables para las que el valor de la distancia de Kolmogorov-Smirnov (K-S d) obtenido falla el test estadístico al proporcionar un valor de $p < \alpha=0,05$.*

Etapa	Datos	Parámetro	As	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	pH	CE	M.O.%
F1	Originales	Asimetría	3.0	3.5	2.2	1.8	4.6	3.4	-0.4	2.0	0.5
		Amplitud	7.9	13.3	3.8	2.5	20.9	12.3	-0.6	3.5	-0.3
		K-S <i>d</i>	0.43	0.30	0.32	0.27	0.49	0.35	0.10	0.35	0.12
	Log transformados	Asimetría	0.9	0.3	-0.5	0.1	-0.8	-1.5	-0.6	1.3	-1.2
		Amplitud	1.0	-0.4	-0.1	-0.2	1.0	3.1	-0.5	0.4	1.0
		K-S <i>d</i>	0.21	0.08	0.17	0.11	0.22	0.20	0.12	0.23	0.18
	Box-Cox transformados	Asimetría	-0.6	0.5	-0.5	0.4	-0.8	-0.8	-0.1	0.8	-0.3
		Amplitud	1.4	-0.1	-0.7	-0.2	1.0	1.2	-0.9	-1.6	-0.5
		K-S <i>d</i>	0.13	0.09	0.13	0.13	0.20	0.16	0.10	0.12	0.11
F2	Originales	Asimetría	1.9	3.3	2.5	1.9	2.5	3.6	-0.4	2.0	0.5
		Amplitud	2.8	12.4	5.6	2.4	4.8	14.2	-0.6	3.5	-0.3
		K-S <i>d</i>	0.28	0.27	0.29	0.33	0.32	0.35	0.10	0.35	0.12
	Log transformados	Asimetría	-0.14	-1.1	-1.4	-1.9	-2.3	-0.15	-0.6	1.3	-1.2
		Amplitud	-1.4	-0.07	1.6	3.8	7.6	-0.3	-0.5	0.4	1.0
		K-S <i>d</i>	0.14	0.20	0.20	0.20	0.27	0.21	0.12	0.23	0.18
	Box-Cox transformados	Asimetría	-0.14	-0.2	-0.19	-0.19	0	-0.14	-0.1	0.8	-0.3
		Amplitud	-1.4	0.4	-0.5	0.5	0.7	-0.3	-0.9	-1.6	-0.5
		K-S <i>d</i>	0.14	0.13	0.12	0.16	0.13	0.15	0.10	0.12	0.11
F3	Originales	Asimetría	0.8	3.3	1.5	0.2	2.2	4.3	-0.4	2.0	0.5
		Amplitud	-0.7	11.9	1.5	-1.0	5.5	18.8	-0.6	3.5	-0.3
		K-S <i>d</i>	0.22	0.29	0.23	0.21	0.23	0.37	0.10	0.35	0.12
	Log transformados	Asimetría	0.3	-0.9	-0.15	0.05	0.04	-1.8	-0.6	1.3	-1.2
		Amplitud	-1.4	-0.14	-0.9	-1.6	-1.1	3.1	-0.5	0.4	1.0
		K-S <i>d</i>	0.14	0.18	0.12	0.19	0.11	0.28	0.12	0.23	0.18
	Box-Cox transformados	Asimetría	0	-0.1	0.06	-0.15	0.03	-0.04	-0.1	0.8	-0.3
		Amplitud	-1.4	-0.17	-0.9	-1.6	-1.1	1.4	-0.9	-1.6	-0.5
		K-S <i>d</i>	0.12	0.13	0.12	0.19	0.11	0.17	0.10	0.12	0.11
F4	Originales	Asimetría	3.0	3.5	2.2	1.8	4.6	3.4	-0.4	2.0	0.5
		Amplitud	7.9	13.3	3.8	2.5	20.8	12.2	-0.6	3.5	-0.3
		K-S <i>d</i>	0.24	0.18	0.28	0.31	0.20	0.34	0.10	0.35	0.12
	Log transformados	Asimetría	-0.3	-0.7	-0.02	1.4	-0.16	0.6	-0.6	1.3	-1.2
		Amplitud	0.1	0.7	-0.08	2.8	-0.5	0.3	-0.5	0.4	1.0
		K-S <i>d</i>	0.10	0.15	0.09	0.17	0.13	0.09	0.12	0.23	0.18
	Box-Cox transformados	Asimetría	-0.3	0.7	-0.01	0.19	-0.16	0.5	-0.1	0.8	-0.3
		Amplitud	0.09	0.8	-0.08	0.3	-0.5	0.3	-0.9	-1.6	-0.5
		K-S <i>d</i>	0.10	0.15	0.09	0.10	0.13	0.09	0.10	0.12	0.11

4.4.2. PCA Y HCA APLICADO SOBRE LOS CONTENIDOS PSEUDOTOTALES DE METALES

Se emplean los datos transformados según se ha descrito en el apartado 4.4.1 y se aplica el Análisis de Componentes Principales a una matriz de 9 variables y 21 muestras de suelos y sedimentos contaminados. La obtención de una matriz de correlaciones con pocos valores cercanos a cero, fundamentalmente entre las variables que representan a los metales, indica una correlación significativa entre variables (para un nivel de significación $\alpha=0,05$), siendo las más significativas las existentes entre Cu, Ni, Pb y Zn. Adicionalmente las pruebas KMO y de Barlett, indican la idoneidad de los datos para el PCA y por tanto su utilidad. El test KMO (Kaiser-Meyer-Olkin),^{32,41} permite obtener un valor índice para comparar las magnitudes de los coeficientes de correlación observados en las variables originales con respecto a los coeficientes de correlación parcial. Valores pequeños sugieren que el análisis factorial podría no ser conveniente, ya que las correlaciones entre pares de variables no pueden ser explicadas por las demás variables. El test de esfericidad de Barlett comprueba la idoneidad del modelo verificando si existe correlación entre las variables que forman parte de la matriz de correlaciones, es decir si forman parte de una matriz identidad o no.^{32,41}

El análisis permite extraer tres componentes principales que explican un 48, 20 y 12 % respectivamente de la varianza, es decir un 80% de la varianza acumulada total. Las concentraciones de todos los metales presentan valores altos y positivos de loadings sobre el primer componente lo que indica la alta correlación de estas variables con este componente principal. Mientras, el segundo componente, depende fundamentalmente del pH y el tercer componente aumenta al incrementarse el porcentaje de materia orgánica de las muestras. No obstante, la aplicación de la rotación ortogonal Varimax, aplicada con el fin de aumentar la correlación entre las variables fundamentales, reduce el número de metales que contribuyen al primer componente. De este modo, elementos con un carácter menos residual describirían el primer componente y por tanto la mayor parte de la varianza acumulada, mientras, Cd y As, elementos que presentan el mayor porcentaje en la fracción residual y probablemente un mayor carácter litogénico, son explicados por el quinto componente, el cual explica un porcentaje de la varianza muy reducido.

Mediante la representación combinada de los scores y loadings para los dos primeros componentes principales, mostrada en la Figura 4.11, se muestra la relación del primer componente con la contaminación asociada a los metales pesados con menor carácter residual. De este modo, muestras con un contenido semejante de metales que contribuyen principalmente a dicho componente, se encontrarán agrupadas en torno a él.⁴² A pesar de que en primera instancia, no parece observarse una

agrupación clara de las muestras, si pueden diferenciarse claramente dos grupos de muestras, más dos muestras que podrían caracterizarse como outliers. Estos outliers, muestras S9 y S15, ambas localizadas en los extremos del área estudiada, se caracterizan por concentraciones extremas de Cu, Ni, Pb y Zn para S9 y Zn para S15. Dichas concentraciones anómalas son consecuencia de la gran cantidad de residuos acumulados y a la acumulación de escoria enriquecida en Zn existente en los puntos de muestreo respectivos.

Dentro del primer grupo, se incluirían las muestras S4, S6-8, S13, S21-24. Como característica común presentan un bajo nivel de contaminación al encontrarse anticorrelacionadas con respecto al primer componente principal. Por otra parte, dichos puntos de muestreo se encuentran localizados fundamentalmente en el inicio del sistema de alcantarillado. En términos de concentración, estas muestras no pueden ser consideradas como muestras de background representativo, dadas las elevadas concentraciones de algunos elementos, sino más bien como muestras representativas de un nivel base o de fondo, dadas las características geogénicas generales del área estudiada.

El otro grupo de muestras, se encontraría compuesto por S1-3, S5, S10-12, S16-19, las cuales se hallan localizadas en el segmento intermedio-final del sistema de alcantarillado. Su principal rasgo característico son las elevadas concentraciones de Cd, Cu, Ni, Pb y Zn que presentan, es decir las variables que contribuyen principalmente al primer componente extraído. Dentro de estas muestras, y en especial en el área final del sistema de alcantarillado, es donde se encuentran grandes cantidades de residuos, cerca del área de almacenamiento, de forma que la continua erosión de los residuos puede ser el factor responsable del alto grado de contaminación de estas muestras. A partir del PCA es posible llevar a cabo el HCA correspondiente, obteniendo el dendograma de la Figura 4.12, donde es posible diferenciar S5, S16 y S19 del resto de muestras del grupo anteriormente mencionado.

Dichas muestras presentan unos scores inferiores a los de las muestras S1-3 y S10-12, o lo que es lo mismo, su contenido pseudototal de metales es inferior. Por otra parte, dicho dendograma permite confirmar el agrupamiento que se suscita en la representación de los scores y loadings presentados en la Figura 4.11. La robustez del agrupamiento jerárquico se pone de manifiesto cuando diferentes procedimientos de agrupamiento empleados (media, completo, centroide, densidad, etc...) no proporcionan diferencias significativas entre si.^{31,32}

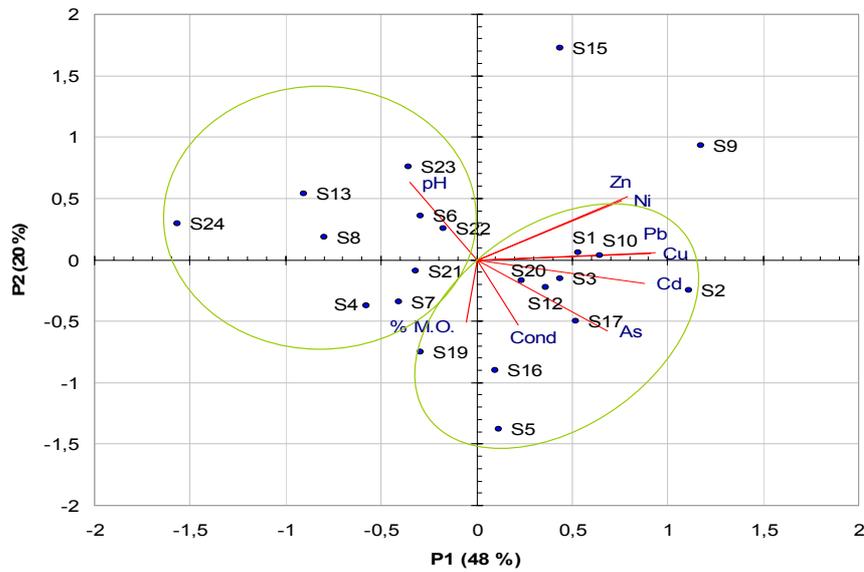


Figura 4.11. Representación de scores y loadings para el PCA del contenido de las pseudodigestiones sobre las 21 muestras de Salsigne. PC₁(Primer componente principal), PC₂(Segundo componente principal).

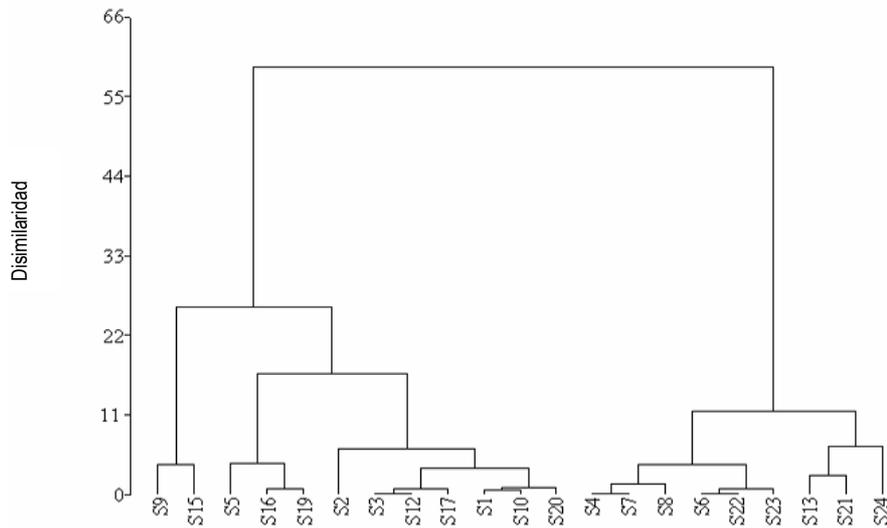


Figura 4.12. Representación del dendrograma resultante del HCA empleando los scores obtenidos en el PCA de los contenidos pseudototales de las muestras de Salsigne. Se emplea el método de agrupación de Ward y la distancia Euclidiana al cuadrado como medida de similitud.

4.4.3. PCA Y HCA APLICADO SOBRE LOS CONTENIDOS DE LA FRACCIÓN SOLUBLE EN ÁCIDO

A partir de los datos de los extractos de la fracción soluble en ácido, una vez transformados y aplicado el PCA, es posible extraer tres componentes principales que explican una varianza acumulada total del 79%. Al igual que en el caso anterior, la obtención de una matriz de correlaciones con pocos valores cercanos a cero, fundamentalmente entre las variables que representan a los metales, indica una correlación significativa entre variables (para un nivel de significación $\alpha=0,05$). Adicionalmente las pruebas KMO y de Barlett indican la idoneidad de los datos para el PCA y por tanto su utilidad. El primer componente se encontraría dominado por la contribución de todos los metales contaminantes, con valores de loadings altos y positivos (42% de varianza explicada), mientras que el segundo componente explica el comportamiento de las muestras dependiendo del pH (21% de varianza explicada) y el tercer componente se encuentra cargado fundamentalmente por el porcentaje de materia orgánica (13% de varianza explicada). En este caso, la rotación Varimax no reduce el número de variables contribuyentes al primer componente principal, por lo que el primer componente reflejará las cantidades de todos los metales extraíbles en la fracción soluble en ácido.

La representación de los scores y loadings de los dos primeros componentes, ver Figura 4.13, indica que las muestras que presentan unos scores más elevados son las que liberan un mayor contenido disponible y por tanto extraído en la fracción soluble en ácido, es decir S1, S2, S9 y S10, localizadas al final del sistema de alcantarillado. De modo similar, se observa una serie de muestras anticorrelacionadas a este componente. Se trata de las muestras que conformarían el grupo anteriormente descrito como nivel de fondo, en este caso son S13, S15, S23 y S24, las cuales presentan en conjunto, unos contenidos disponibles en la fracción soluble de todos los metales que contribuyen al primer componente, inferiores a los del resto de muestras, con la excepción de S15 y el contenido disponible de Zn. El resto de muestras, presentaría un grado de disponibilidad intermedio, y su diferenciación habría que basarla en la basicidad de las muestras, permitiendo diferenciar un grupo de muestras con un pH relativamente neutro-ácido compuesto por S4, S5, S7, S8, S16, S17 y S19 de otro grupo compuesto por muestras con carácter neutro-básico S3, S6, S12, S20, S21, S22. Dicha agrupación quedaría reflejada en el dendograma expuesto en la Figura 4.14, que confirma la existencia de tres clases de muestras dependiendo del grado de disponibilidad de los elementos. De estas clases, dentro de la que engloba un mayor número de muestras, podría diferenciarse las muestras en función del pH que las caracteriza. Al igual que en el caso anterior, la robustez del método de agrupación se constata al no percibir diferencias significativas al aplicar diferentes procedimientos de agrupación.

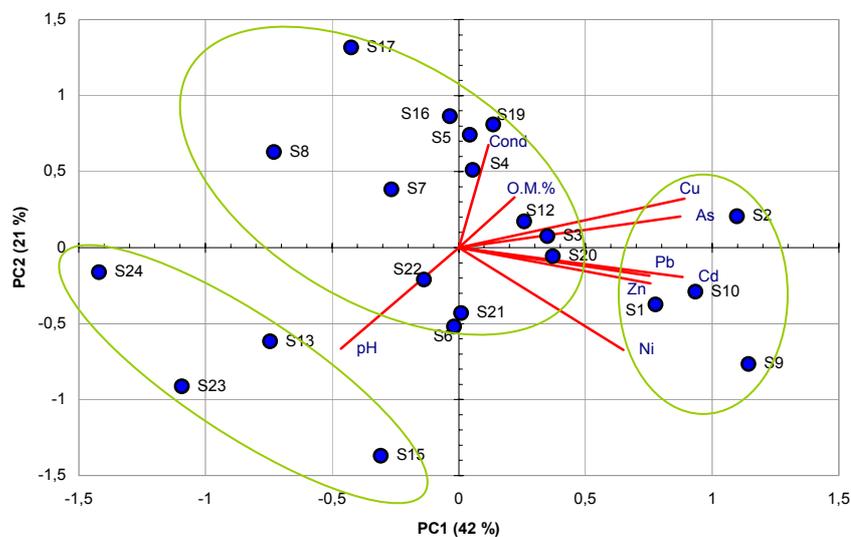


Figura 4.13. Representación de scores y loadings para el PCA del contenido de las extracciones con ácido acético $0,11 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, sobre las 21 muestras de Salsigne. PC_1 (Primer componente principal), PC_2 (Segundo componente principal).

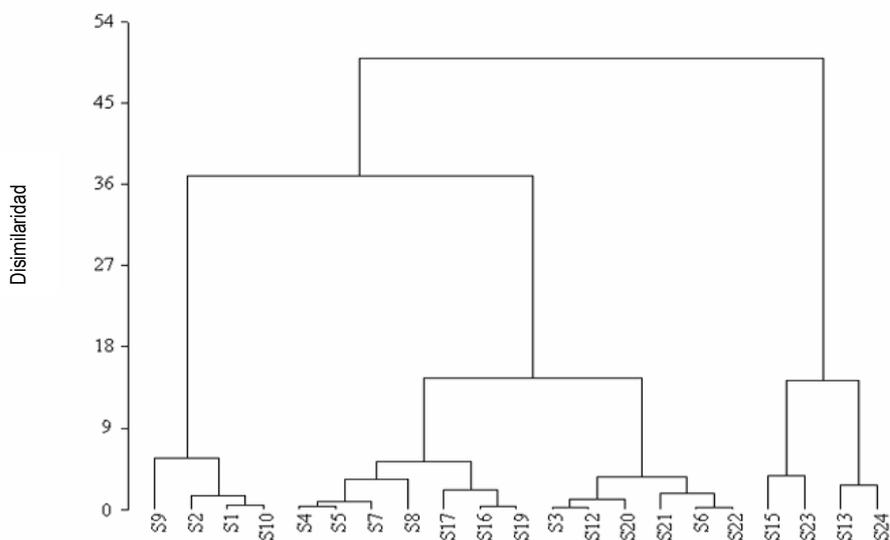


Figura 4.14. Representación del dendrograma resultante del HCA empleando los scores obtenidos en el PCA de los contenidos extraídos en la fracción soluble en ácido de las muestras de Salsigne. Se emplea el método de agrupación de Ward y la distancia Euclidiana al cuadrado como medida de similitud.

4.4.4. PCA Y HCA APLICADOS SOBRE LOS CONTENIDOS DE LA FRACCIÓN REDUCIBLE

En referencia a los datos obtenidos de las extracciones en la fracción reducible, la aplicación del PCA permite la extracción de tres componentes principales que explican una varianza acumulada total del 84%. Dicho PCA, es factible tras comprobar la idoneidad de los datos mediante los test KMO y Barlett así como la comprobación de la existencia de correlaciones significativas entre las variables para un nivel de significación ($\alpha=0,05$) y la existencia de pocos valores cercanos a cero. En este caso, el primer componente se encuentra relacionado con todos los metales a excepción de Zn, explicando una varianza del 52%. Mientras, el segundo componente se encuentra cargado por el contenido de Zn explicando una varianza del 17% y finalmente el tercer componente se asocia al contenido de materia orgánica, explicando una varianza del 15%. Este comportamiento diferenciado del Zn, puede deberse a la influencia que ejercen focos puntuales de contaminación que liberan grandes cantidades de Zn bajo condiciones reductoras, hecho que no se da con la misma singularidad en los otros elementos. Al igual que en el caso de la fracción soluble en ácido, la aplicación de la rotación ortogonal, a diferencia de lo sucedido en la evaluación del contenido pseudototal, no conlleva una reducción del número de variables contribuyentes a los dos primeros componentes principales. Es decir, con anterioridad a la rotación, la mayor variabilidad posible de los datos ya es explicada por los componentes principales extraídos.

De acuerdo con la representación combinada de los dos primeros componentes, tal y como se observa en la Figura 4.15, la discriminación de las muestras en función del contenido de metales disponible bajo condiciones reductoras, a grandes rasgos, presenta similitudes con la apreciada en las dos fracciones anteriormente comentadas, tanto a nivel de grado de disponibilidad, como localización de las muestras. Se observan dos grandes grupos de muestras y la existencia de S15 como un claro outlier. Dentro del primer grupo, S7, S13, S23 y S24, se distinguen como muestras anticorrelacionadas con el primer componente y por tanto indicando cantidades liberables bajo condiciones reductoras inferiores a las expuestas por el grupo que contiene el resto de muestras, a excepción del outlier S15. En una primera aproximación, la discriminación entre muestras empleando el contenido de esta fracción parecería más limitado que el observado en las fracciones anteriores. Sin embargo, la representación del dendograma de la Figura 4.16, nos permite discernir dentro del segundo gran grupo, el de las muestras que presentan mayor grado de metales liberables, la existencia de dos subgrupos.

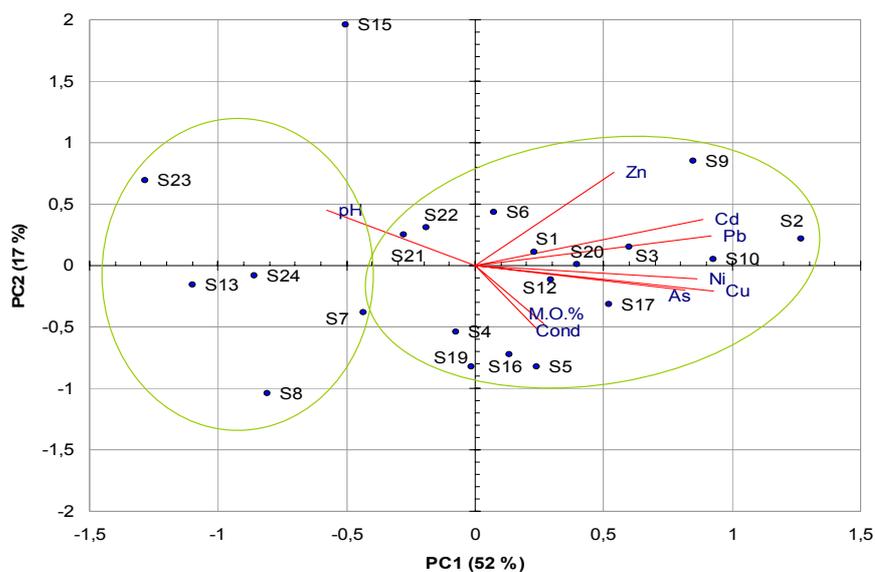


Figura 4.15. Representación de scores y loadings para el PCA del contenido de las extracciones con cloruro de hidroxilamina $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, sobre las 21 muestras de Salsigne. PC_1 (Primer componente principal), PC_2 (Segundo componente principal).

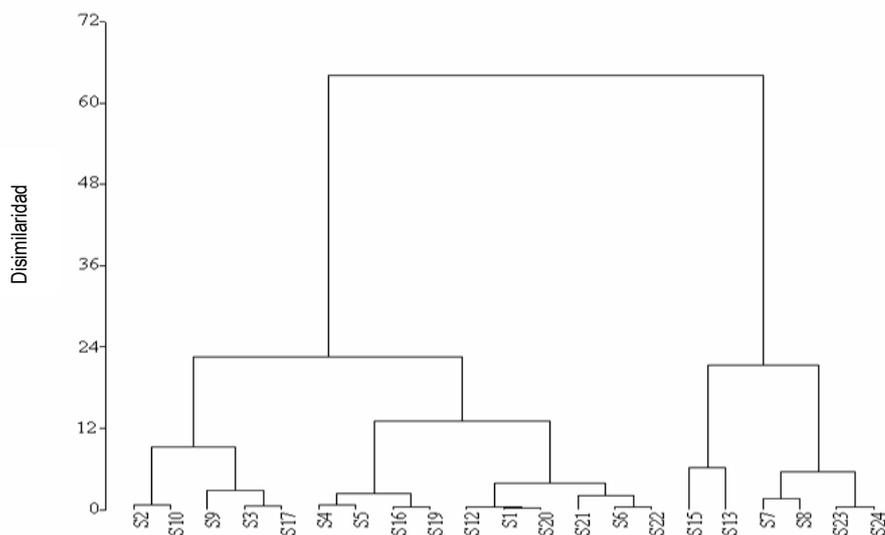


Figura 4.16. Representación del dendrograma resultante del HCA empleando los scores obtenidos en el PCA de los contenidos extraídos en la fracción reducible de las muestras de Salsigne. Se emplea el método de agrupación de Ward y la distancia Euclidiana al cuadrado como medida de similitud.

Uno se encuentra compuesto por S2, S3, S9, S10, S17, representando los puntos de muestreo en la zona de almacenamiento de residuos, los cuales presentan unas concentraciones de contaminantes superiores a las expuestas por S1, S4-6, S12, S16, S19, S20-22, tal y como puede deducirse de la representación de los scores en la Figura 4.15. A su vez, dentro de este subgrupo menos contaminado, la diferencia entre S4, S5, S16 y S19 con respecto a S1, S6, S12 y S20-22, hay que atribuirla a unos contenidos extraídos de Zn en la fracción reducible inferiores a las obtenidas para el segundo subgrupo. Finalmente, cabe resaltar que la agrupación resultante en el dendograma de la Figura 4.16, entre S15, el outlier, y S13, una muestra de nivel de fondo, debería explicarse a través de las características comunes que presentan, valores de pH elevados y conductividad eléctrica reducida. Adicionalmente, dicha agrupación puede entenderse al considerar la influencia de la muestra S15, muestra representativa de una escombrera rica en mineral de Zn, tanto por proximidad como por orografía del terreno, sobre S13. De igual modo que en casos anteriores, la robustez e idoneidad del método de agrupamiento quedó justificada al no observarse diferencias significativas entre los conglomerados de las muestras proporcionados por diferentes métodos de agrupamiento.

4.4.5. PCA Y HCA APLICADOS SOBRE LOS CONTENIDOS DE LA FRACCIÓN OXIDABLE

La aplicación del PCA sobre los datos resultantes de la fracción oxidable, a pesar de su idoneidad según los test de Barlett y KMO y una correlación significativa entre las muestras para el nivel de significación escogido, revela una cierta limitación a la hora de diferenciar las muestras en función del contenido disponible bajo condiciones oxidantes. Esto es apreciable a través de la reducción del número de muestras que presentan correlaciones significativas, a diferencia de lo observado en los datos de las otras fracciones. Este hecho deberá atribuirse a la baja y relativamente homogénea magnitud de las variables estudiadas para las diferentes muestras en esta fracción, lo cual reduce la capacidad discriminatoria. En total, son extraídos cuatro componentes que explican una varianza acumulada del 78%. Mientras el primer componente presenta loadings elevados y positivos para todos los elementos contaminantes con excepción del As, explicando una varianza del 32%, el segundo componente se encuentra dominado por el pH (21% de varianza explicada). El porcentaje de materia orgánica es el principal contribuyente al tercer componente (14% de varianza explicada) y el As se asocia al cuarto componente (11% de varianza explicada). A diferencia de los resultados de fracciones anteriores, en la fracción oxidable, la aplicación de la rotación ortogonal si que reduce el número de variables expresadas, pero únicamente en el primer componente principal, para el que Ni, Pb y Zn dejan de correlacionarse con dicho componente.

A través de la representación de los scores y loadings en la Figura 4.17 podrían distinguirse dos grupos de muestras diferenciados en función del contenido disponible bajo condiciones oxidantes. A diferencia de las fracciones anteriores, el número de muestras anticorrelacionadas al primer componente principal y por tanto consideradas como representativas del nivel de fondo, es superior. Concretamente S4-8, S13, S16, S19 y S24 se caracterizan por liberar bajas cantidades de Cd y Cu en la fracción oxidable. En esta fracción la localización y diferenciación de zonas contaminadas a partir de los contenidos disponibles en la fracción oxidable no es tan clara como la perceptible en las fracciones anteriores. Más aún, la agrupación visual resultante en la Figura 4.17 no se corresponde con la proporcionada por el dendograma de la Figura 4.18, en la que si que se diferencian dos grandes grupos dependiendo del nivel de concentración. Uno de ellos está constituido por S3-5, S8, S16, S17 y S19, mientras el resto de muestras se agrupa en el otro conjunto. Dentro del primer grupo, pueden diferenciarse a su vez nuevos subgrupos, por una parte S4, S8 y S19 (subgrupo A) diferenciados de S3, S5, S16 y S17 (subgrupo B) por unas cantidades liberadas en la fracción oxidable inferiores y un porcentaje de materia orgánica superior.

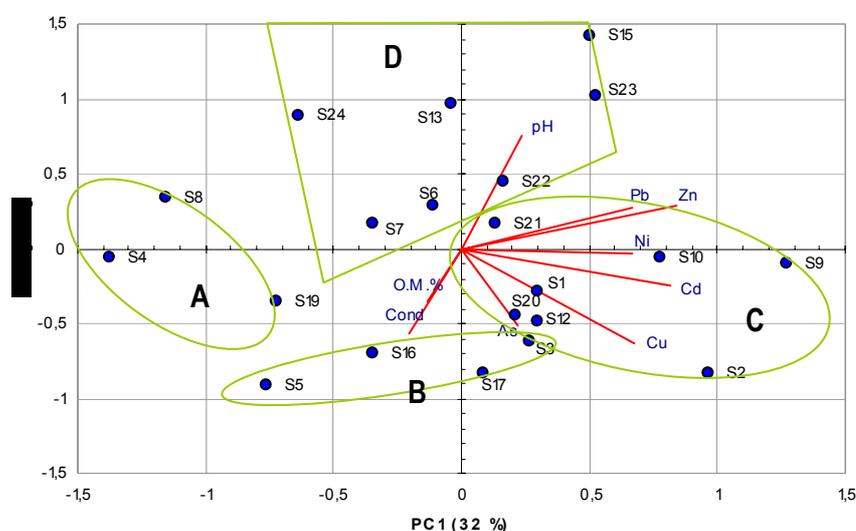


Figura 4.17. Representación de scores y loadings para el PCA del contenido de las extracciones con peróxido de hidrógeno y acetato de amonio $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, sobre las 21 muestras de Salsigne. PC₁(Primer componente principal), PC₂(Segundo componente principal).

En cuanto al otro grupo, la diferenciación entre el subgrupo conformado por S1, S2, S9-12, S20 y S21 (subgrupo C) y el subgrupo conformado por S6, S7, S13-15, y S22-24 (subgrupo D), se basa en unas cantidades extraídas en la fracción oxidable y un porcentaje de materia orgánica superiores en el

primer subgrupo. Análogamente que en casos anteriores, la robustez e idoneidad del dendograma no se ve comprometida por el método de agrupamiento seleccionado.

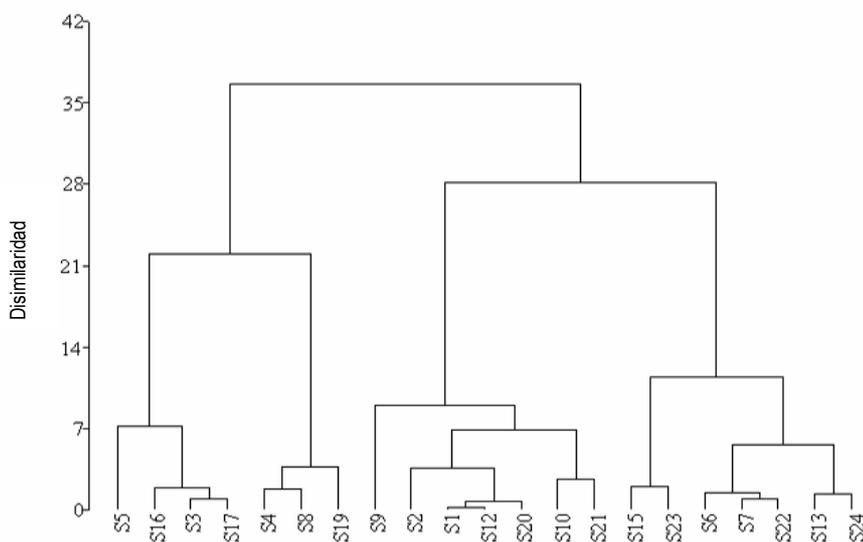


Figura 4.18. Representación del dendograma resultante del HCA empleando los scores obtenidos en el PCA de los contenidos extraídos en la fracción oxidable de las muestras de Salsigne. Se emplea el método de agrupación de Ward y la distancia Euclidiana al cuadrado como medida de similitud.

Finalmente, como resultado del análisis estadístico multivariable de los contenidos de las diferentes fracciones, es posible percibir una tendencia generalizada en las diferentes fracciones. Ésta se deduce a partir de la Figura 4.19 donde se representan los scores del primer componente principal en todas las fracciones estudiadas, para los diferentes puntos de muestreo ordenados desde el inicio del sistema de alcantarillado hasta el final en las cercanías del área de almacenamiento. En este punto, es preciso recordar que en todas las fracciones estudiadas, el primer componente explicaba principalmente la contaminación asociada a los metales pesados disponibles bajo diferentes condiciones extractantes. De este modo, es posible observar que el grado de contaminación y la disponibilidad de los metales en el área estudiada, bajo diferentes condiciones ambientales representadas por las etapas del SES, crece gradualmente a lo largo del sistema de alcantarillado, siendo extremo en el área final en las cercanías del área de almacenamiento y deposición de los residuos.

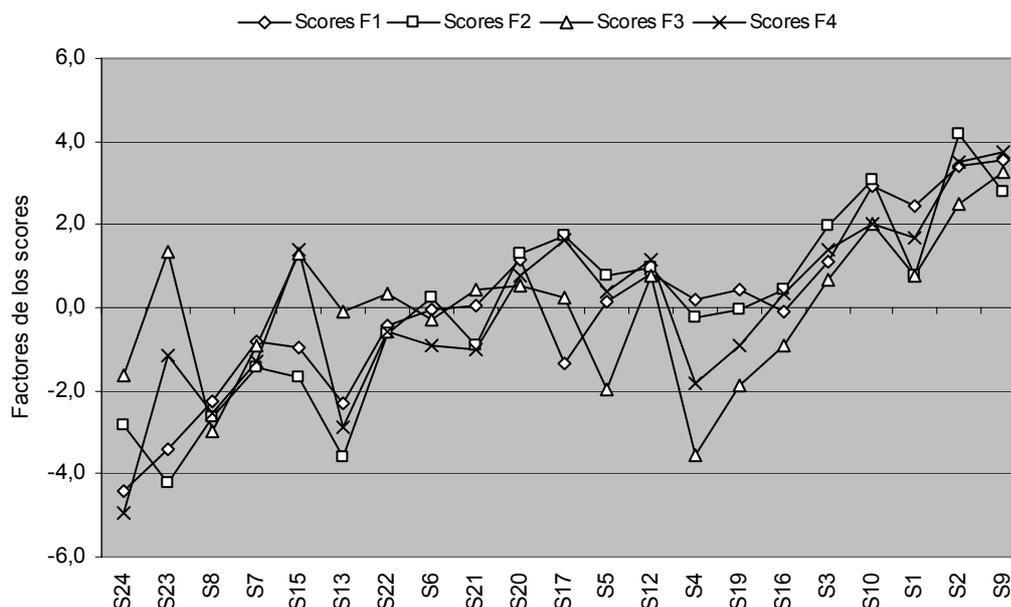


Figura 4.19. Scores para los resultados de F1, F2, F3 y F4 en función del punto de muestreo para el primer componente principal de los correspondientes PCAs.

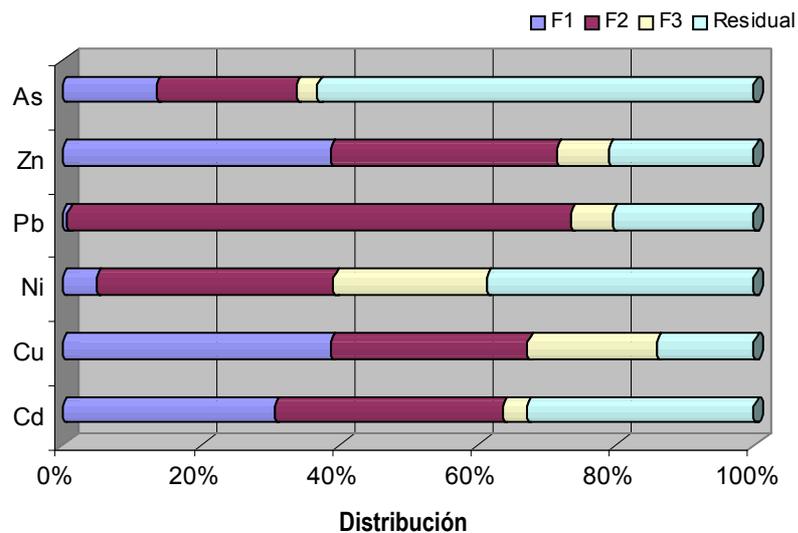
4.4.6. FRACCIONACIÓN PROMEDIO EN LOS GRUPOS DE MUESTRAS RESULTANTES DEL ANÁLISIS MULTIVARIABLE

Como consecuencia del análisis estadístico presentado y considerando la contaminación inducida antropogénicamente, puede reseñarse la clara diferenciación de al menos tres grupos de muestras. Estos grupos representan diferentes segmentos del sistema de alcantarillado dentro de la zona estudiada, independientemente de la fracción del SES empleada. El Grupo 1 corresponde aproximadamente al área del primer tercio a la derecha expresada en la Figura 4.2. Dentro de este grupo, se engloban las muestras en los alrededores del segmento final del sistema de alcantarillado donde se encuentran vastas extensiones de terreno donde grandes cantidades de residuos se encuentran dispuestos. La existencia de almacenes de residuos y el proceso de acumulación natural procedente del resto del sistema de alcantarillado como consecuencia de su nivel más bajo en la orografía del terreno también resulta una fuente contribuyente de elementos contaminantes. El Grupo 2 representante de aproximadamente el segundo tercio del área de la misma figura, comprende la zona intermedia del alcantarillado que recibe el aporte de los vertidos de la zona que atribuimos al Grupo 3 representado por el primer tercio a la izquierda de dicha figura. Este grupo incluye las muestras procedentes del segmento inicial del sistema de alcantarillado, donde la orografía del terreno dificulta los procesos de acumulación de contaminantes de forma que las cuencas contribuyentes se

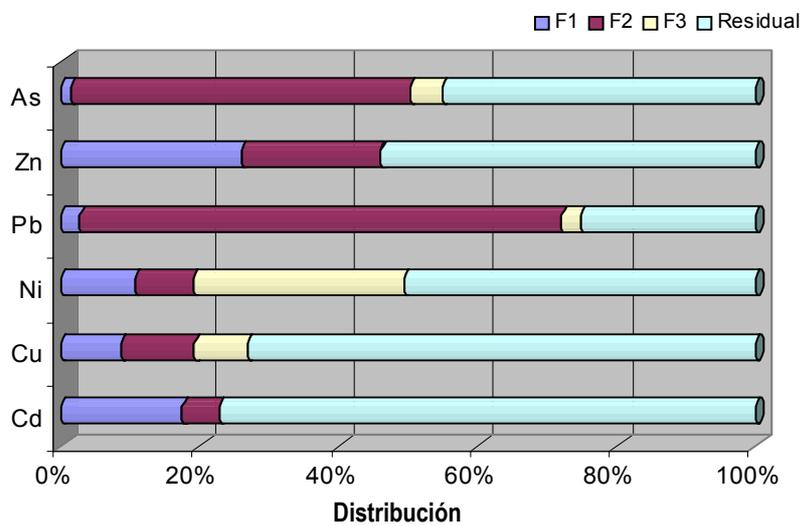
encuentran menos contaminadas. De este modo, en estas muestras, la concentración de los elementos presentes sugiere cierto carácter litogénico más que una contaminación fundamentalmente favorecida de forma antropogénica.

Partiendo de esta información, es interesante representar patrones de fraccionación promedio para cada grupo de muestras, tal y como se muestra en la Figura 4.20. De este modo, puede evaluarse la disponibilidad, movilidad o persistencia de los contaminantes en las zonas diferenciadas, haciendo posible la evaluación del nivel de riesgo asociado a cada una de ellas.

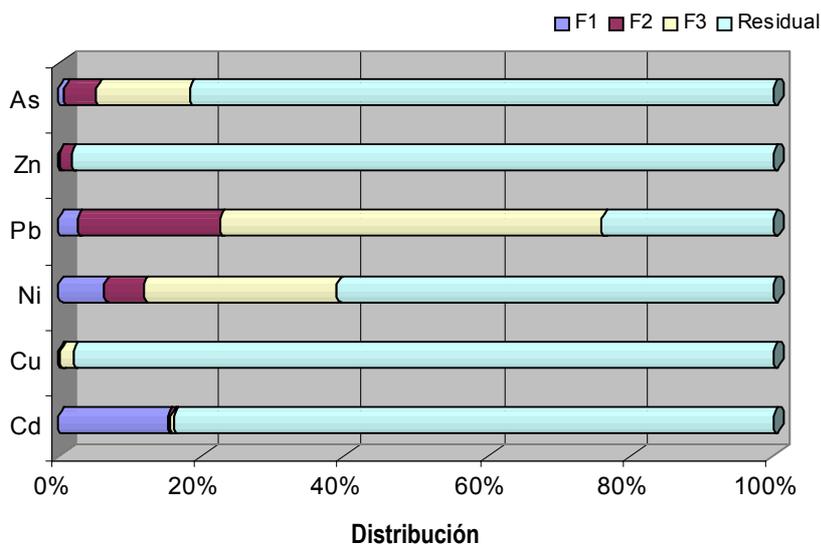
Dentro de lo que ha sido clasificado como muestras altamente contaminadas y catalogadas como grupo I, representadas por el patrón de fraccionamiento (a) en la Figura 4.20, cabe destacar la elevada movilidad de Cd, Cu y Zn, dado los contenidos presentes en la fracción soluble en ácido. En el caso del Cu, a pesar de tratarse de un elemento que frecuentemente se asocia a la fracción oxidable, las cantidades presentes en la fracción soluble en ácido pueden explicarse por una saturación de las posibles posiciones de adsorción en la fracción orgánica y por las características propias de la contaminación antropogénica. En lo referente a la distribución de Ni en este grupo, resulta equitativa entre la fracción reducible y la fracción residual, con un contenido en la fracción soluble en ácido que no llega a ser tan importante como el observado para Cd, Cu y Zn, hecho que corrobora el comportamiento del Ni como elemento menos movilizable dada su afinidad por fracciones menos lixiviables. Para Pb, resulta reseñable que casi un 70% de la cantidad pseudototal pueda ser liberada bajo condiciones reductoras, lo que constituye un elevado riesgo. Esta situación del Pb puede interpretarse por su afinidad por los óxidos de hierro y manganeso. Si la distribución de Pb resulta alarmante, más aún es la de As dado que sólo el 10% del As pseudototal presente en la fracción soluble en ácido basta para entender la problemática de estas muestras. Es decir, grandes cantidades de As son liberables bajo dichas condiciones a pesar de que el As en estas muestras más contaminadas refleja una distribución primordialmente residual. Esta situación del As puede explicarse como consecuencia de su carácter refractario a las extracciones del SM&T-SES. Asimismo, hemos de tener en cuenta que dada la gran concentración de As presente, el posible agotamiento del extractante puede contribuir a un enmascaramiento de la fraccionación real del As. De todas formas, como ya se indicó, el SES aplicado tiene limitaciones para la fraccionación selectiva de As.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.20. Patrones de fraccionación promedio para As, Cd, Cu, Ni, Pb y Zn pertenecientes a los diferentes grupos de muestras derivados del análisis estadístico multivariable de los datos. a.) Grupo I. b.) Grupo II. c.) Grupo III.

Para las muestras clasificadas dentro del grupo II, expresadas en la Figura 4.20 como el patrón de fraccionamiento (b), pueden observarse tendencias y asociaciones semejantes a las observadas en las muestras del grupo I. No obstante, se aprecia una reducción neta en el grado de disponibilidad de los elementos contaminantes y un aumento de la distribución en la fracción residual, indicando una reducción generalizada de la movilidad de los contaminantes, comportamiento típico de muestras con un menor aporte antropogénico.⁴³ De nuevo, Cd y Zn, son los elementos que presentan la movilidad más elevada, entendida como el contenido de la primera fracción, siendo remarcable, la práctica inexistencia de estos elementos distribuidos en la fracción oxidable, debido al reducido contenido de materia orgánica que será saturado por otros elementos por los que la materia orgánica presenta mayor afinidad, tales como Cu o Pb. Es destacable la reducción de la disponibilidad de Cu, comparado con las muestras pertenecientes al grupo I, ya que en el grupo II, la cantidad total movilizable ($\Sigma F1, F2, F3$), no supera el 25% del contenido pseudototal, hecho atribuible a la reducción del aporte antropogénico. En cuanto a la distribución de Ni, se observa un claro aumento de la fracción oxidable a costa de la fracción reducible, incrementándose ligeramente el contenido de la fracción soluble en ácido, lo que puede atribuirse a una posible presencia de sales solubles de Ni procedentes de la degradación natural del contenido litogénico. Al igual que el resto de elementos, el Ni muestra un incremento del carácter residual y por tanto una reducción en su movilidad. La distribución de Pb para este tipo de muestras, continúa encontrándose asociada primordialmente a la fracción reducible, análogamente a lo observado en las muestras del grupo I, dada la ya comentada afinidad del Pb por los óxidos de hierro y manganeso. En cuanto a la distribución del As, se observa un cambio importante en su fraccionación, dada la reducción notable del contenido en la primera fracción a costa de un aumento importante en la fracción reducible, consecuencia clara de la afinidad del As por los óxidos de hierro. En cierto grado supone una reducción de la movilidad, pero las cantidades disponibles bajo condiciones reductoras, alrededor del 50% de las cantidades pseudototales, no dejan de ser preocupantes ya que en algunas de las muestras dentro de este grupo, los contenidos pseudototales pueden alcanzar los 15.000 mg \cdot kg⁻¹.

Finalmente, las muestras clasificadas como grupo III y representadas en la Figura 4.20 como el patrón de fraccionamiento (c), se diferencia claramente de los otros grupos al ofrecer una clara reducción de la movilidad de los contaminantes y distribuirse principalmente en la fracción residual, tal y como se observa para Cu y Zn. En el caso de Ni, dicha reducción es poco apreciable y prácticamente muestra una distribución similar a la observada en las muestras del grupo anterior, por lo que sigue tratándose de un elemento de carácter poco disponible. En principio sería de esperar un comportamiento análogo para Cd, pero la distribución de este elemento es semejante a la de los grupos anteriores, con la

diferencia de que las cantidades pseudototales en estas muestras son bastante inferiores. Esto ratifica la relativa elevada movilidad de este elemento. El cambio observado en la fraccionación de Pb, el cual pasa a asociarse fundamentalmente con la fracción oxidable, conlleva una reducción de su movilidad, más aún si se tiene en cuenta la reducción de la cantidad pseudototal de estas muestras con respecto a las observadas en los grupos anteriores. En este caso, la reducción de la concentración como consecuencia de un menor aporte antropogénico, podría explicar una distribución de Pb hacia otros compuestos por los que también presenta una elevada afinidad (sulfuros, compuestos orgánicos tioderivados, etc...) De un modo similar, el As pasa a incrementar el contenido de la fracción oxidable con respecto a lo observado en las muestras de los grupos anteriores, hecho explicado con anterioridad en el apartado 4.3.3.1. En cualquier caso y dado las cantidades pseudototales de las muestras, los contenidos movilizables bajo condiciones oxidantes son igualmente importantes ya que superan los valores de intervención fijados para este elemento por la legislación holandesa.

4.5. APLICACIÓN DE LA GEOESTADÍSTICA AL ÁREA DE SALSIGNE

Una vez descrito con anterioridad mediante el análisis multivariable la contaminación del área de Salsigne y haber distinguido al menos tres áreas contaminadas, la aplicación del estudio geoestadístico se centrará en el área más contaminada en busca de la obtención de tendencias globales de las variables. Por otra parte, este estudio proporcionará una información visual para la observación de la variabilidad espacial horizontal de las variables seleccionadas. La selección de un área más reducida con respecto al área original para evaluar los modelos propuestos por la geoestadística se basa en el requisito de una determinada densidad de puntos de muestreo necesaria para realizar predicciones probabilísticas que reflejen fielmente la variabilidad de las variables empleadas. La aproximación geoestadística se lleva a cabo a través de dos pasos. En el primero, se calcula el variograma experimental a partir de los datos experimentales y se ajusta un modelo. En el segundo, se estima o predice el valor de las variables en los puntos sin muestrear. Una vez calculado el variograma, ajustado el modelo y predichos los valores mediante el método de kriging, este se valida mediante una calibración cruzada. Se trata de un proceso en el que valores conocidos de las variables son utilizados para reestimarlos usando las mejores condiciones encontradas en el modelo ajustado, de modo que pueda efectuarse una comparación entre los valores verdaderos y los estimados.

Para el estudio geoestadístico del área más contaminada de Salsigne, se emplean los datos transformados de las variables (concentraciones de los distintos elementos en las diferentes fracciones) que seguían una distribución normal y se obtiene su distribución espacial mediante la obtención de los

correspondientes variogramas. Se selecciona el modelo que presenta un mayor ajuste con respecto al número de observaciones realizadas, en concreto 16, para evaluar la distribución espacial de los contaminantes en las diferentes fracciones. A modo de ejemplo, en la Figura 4.21, se presenta uno de los variogramas resultantes y el modelo al que se ajusta, mientras que el resto de modelos y los parámetros ajustados asociados para los diferentes metales en las distintas fracciones se resumen en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7. Modelos ajustados y parámetros asociados a los variogramas experimentales de los datos de las variables transformadas de los distintos metales en las diferentes fracciones del SM&T-SES.

		As				Cd				Cu			
		F1	F2	F3	F4	F1	F2	F3	F4	F1	F2	F3	F4
Modelo	Lineal							X					
	Exponencial								X			X	X
	Esférico	X	X	X	X	X	X			X	X		
Par.	Nugget	0.02	0.2	0.15	0.10	0.2	0.3	0.3	0.1	0.1	0.15	0.02	0.2
	Umbral ^a	1.15	0.95	1.10	1.25	0.98	0.9	0.32	1.15	0.85	1.0	1.2	0.65
	Rango ^b	1.55	1.15	1.2	1.1	2.1	1.35	1	0.8	1.55	1.65	1.6	0.7
		Ni				Pb				Zn			
		F1	F2	F3	F4	F1	F2	F3	F4	F1	F2	F3	F4
Modelo	Lineal									X	X		X
	Exponencial	X			X		X	X	X			X	
	Esférico		X	X		X							
Par.	Nugget	0.15	0.02	0.2	0.1	0.05	0.15	0.2	0.05	0.15	0.5	0.15	0.25
	Umbral ^a	0.7	0.9	0.62	0.8	0.98	0.9	1.2	0.95	0.4	0.2	0.75	0.28
	Rango ^b	0.45	1.2	1.05	1.02	1.95	1.1	1.65	1.1	2	2	0.5	2

^a En los modelos lineales se sustituye el valor del parámetro umbral por la pendiente

^b En los modelos lineales se sustituye el valor del parámetro rango por el de la relación anisotrópica

Principalmente son tres los parámetros ajustados, el valor umbral o valor meseta, el valor del rango y el valor del “nugget effect”². El primer parámetro, marca la distancia a partir de la cual, las variables regionalizadas dejan de estar correlacionadas, es decir la extrapolación será errónea y el valor no será representativo, por lo que no se podrá predecir con fiabilidad el valor de la variable. El segundo parámetro indica la distancia hasta la cual las variables están correlacionadas, mientras el tercer parámetro, indica la varianza aleatoria no explicable, la cual caracteriza la falta de homogeneidad en los puntos de muestreo. La distribución de los contaminantes se obtiene a partir del empleo de una cuadrícula de 100 columnas por 32 filas, utilizando el método de kriging, ver apartado 2.6, capítulo 2. La validación cruzada de las distintas variables mostró un error mínimo del 0% y máximo del 16% para el

² La traducción al castellano no ha sido reconocida aunque terminológicamente podría emplearse “efecto de la pepita de oro”.

conjunto de datos, con una media del 5%, lo que es considerado como suficientemente reducido y aceptable.⁴⁴

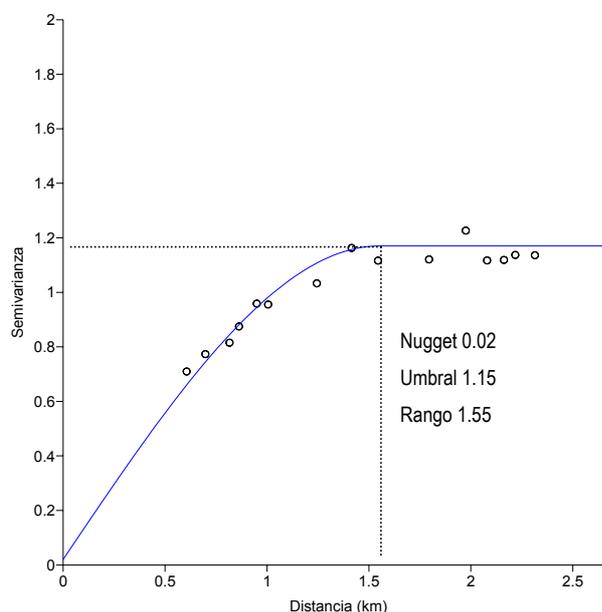


Figura 4.21. Variograma omnidireccional y parámetros estimados asociados para los datos de la extracción de As en la fracción soluble en ácido ajustados a un modelo esférico.

4.5.1. DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE LOS CONTAMINANTES

La principal diferencia con respecto a otros estudios geoestadísticos,⁴⁵⁻⁴⁷ se centra en que en esta aplicación se compara la movilidad de los contaminantes bajo diferentes condiciones medioambientales representadas por los extractos del SM&T-SES. En la mayoría de dichos estudios, se ha optado por la evaluación de la distribución espacial de los contaminantes y su posible impacto medioambiental basándose únicamente en los contenidos pseudototales. Las tendencias observadas en la distribución espacial horizontal de los distintos contaminantes en las distintas fracciones del SM&T-SES se representan dentro de los mapas expuestos de la Figura 4.22 a la Figura 4.27, detallándose a continuación dichas tendencias.

4.5.1.1. DISTRIBUCIÓN ESPACIAL HORIZONTAL DE As

Las tendencias reflejadas en los mapas de distribución de la contaminación por As en el área final del sistema de alcantarillado de Salsigne, ver Figura 4.22, refleja dos focos puntuales de contaminación extrema, representados principalmente por las muestras S3, S5, S16 y S19. Los contenidos pseudototales (F4), marcan la extrema peligrosidad asociada a las áreas colindantes a la muestra S5,

infravalorando comparativamente el riesgo asociado al resto de puntos. No obstante, considerando las cantidades disponibles bajo las diferentes condiciones reflejadas por los extractos del SM&T-SES, se observa por ejemplo, que las condiciones reductoras muestran la importancia del foco adicional de contaminación en el antiguo área de cianuración y flotación, área triangular enmarcada por las muestras S3, S16 y S19. El grado de As movilizable bajo condiciones oxidantes se reduce en gran medida con respecto a lo observado en la fracción reducible, pero siguen observándose fundamentalmente las dos mismas áreas de contaminación. No obstante, cuando se consideran las condiciones representadas por la fracción soluble en ácido, el foco de contaminación alrededor de S5 deja de destacar en relación al resto de puntos, aunque sigue superando los límites legislativos. En esta fracción, también se observa un desplazamiento del foco de contaminación delimitado por las muestras anteriormente citadas hacia la zona del almacén de residuos, representado por la muestra S2. En las inmediaciones de este punto de muestreo se encuentran acumuladas grandes cantidades de óxido e hidróxido de calcio. Estos compuestos fueron empleados para el tratamiento e inmovilización de los arseniatos presentes en las aguas residuales industriales y el drenaje ácido de la mina, basándose en que parte del As disuelto en dichos residuos, puede precipitarse como un sólido rico en arseniato de calcio, cuya composición se encontrará relacionada con la composición de la solución acuosa.⁴⁸ Este sólido es moderadamente soluble y bajo las condiciones de extracción de F1 puede producirse la transformación del arseniato de calcio en carbonato cálcico, lo cual induce la liberación de As y por tanto un incremento de su movilidad.⁴⁸

4.5.1.2. DISTRIBUCIÓN ESPACIAL HORIZONTAL DE Cd

Los mapas de distribución de Cd, mostrados en la Figura 4.23, reflejan que el área que presenta mayores contenidos pseudototales y movilizables bajo las condiciones representadas por las fracciones del SM&T-SES, es la circundante al punto de muestreo S2. Es remarcable el hecho de que el área de terreno existente entre S6 y S16-19, sorprendentemente y bajo la única consideración del riesgo asociado a Cd, se encontraría por debajo del valor de intervención de la legislación holandesa, tanto bajo condiciones reductoras, como oxidantes o solubles en ácido. No obstante, se observan diferencias en la distribución de este elemento en función de la fracción considerada. Mientras en la fracción oxidable se observa un modelo de distribución lineal de las cantidades disponibles, en la fracción reducible y la soluble en ácido se observan modelos esféricos. Este hecho deriva en una disminución del área que representa un peligro latente, reduciéndose las posibles actuaciones de intervención a las áreas circundantes a S2 al considerar las extracciones en la fracción soluble en ácido y la fracción reducible. Mientras, el área de intervención, dependiendo de las cantidades movilizadas bajo

condiciones oxidantes, sería menos circunscrita y por tanto precisaría de un muestreo adicional para delimitar mejor el área con mayor contaminación disponible.

4.5.1.3. DISTRIBUCIÓN ESPACIAL HORIZONTAL DE Cu

En el caso del Cu, los mapas de distribución mostrados en la Figura 4.24, reflejan claramente que el principal foco de contaminación se encuentra centrado en el transecto que delimitan S2 y S10, justo en el área frontal del almacén de residuos donde se encuentra, como se comentó anteriormente, gran cantidad de óxido e hidróxido de calcio. Por otra parte, se observa claramente la distribución derivada de los modelos ajustados, siendo exponencial para las fracciones menos movilizables, F4 y F3, y esférico para F1 y F2. Este hecho podría indicar que las fracciones con mayor movilidad tienden a una variación más suave que aquellas que son menos móviles. Las cantidades liberables son ligeramente superiores para F1 con respecto a F2 y presentan una distribución más amplia a lo largo del área en estudio. En el caso de F4, a pesar de que el área de interés es la misma que la observada en F1 y F2, la contaminación dispersa abarca una superficie superior, rodeando el almacén y llegando hasta la muestra S9. En cualquier caso, independientemente de las condiciones que reflejan las diferentes concentraciones disponibles, los contenidos asociados superan ampliamente los límites permitidos legislativamente por las leyes holandesas. Esto suscita la actuación en toda el área considerada para mitigar el riesgo asociado a la disponibilidad de los altos contenidos pseudototales de Cu.

4.5.1.4. DISTRIBUCIÓN ESPACIAL HORIZONTAL DE Ni

Los mapas de distribución de Ni representados en la Figura 4.25, rebelan que únicamente cuando se consideran los contenidos pseudototales y en las áreas postreras del sistema de alcantarillado, es decir en los alrededores de la muestra S9 tras la zona de almacenamiento, los valores predichos superan los límites establecidos para la actuación. El resto de muestras presenta valores, que en el caso de la fracción soluble en ácido, incluso no superan el valor objetivo y por tanto indican la baja movilidad y peligrosidad de este elemento en esta zona. Dicho valor, si que es superado en el caso de la fracción reducible, concentrándose el foco de contaminación en el transecto común al observado para Cu, es decir entre S2 y S10. Mientras tanto y para la fracción oxidable, el área que presenta una contaminación significativa se extiende desde dicho transecto hasta S3, abarcando la antigua zona de flotación del mineral, lo que podría indicar una contribución de los agentes utilizados en la flotación del mineral, en la adsorción de Ni.

4.5.1.5. DISTRIBUCIÓN ESPACIAL HORIZONTAL DE Pb

Otro de los elementos que conjuntamente con As y Cu presenta cantidades extremas distribuidas a lo largo de este segmento final del sistema de alcantarillado es el Pb, tal y como se observa en la Figura 4.26. Dentro de la parte final del sistema de alcantarillado, las cantidades de Pb pseudototales y las movilizables bajo condiciones reductoras, resultan destacables en las inmediaciones del área de flotación y cianuración y en la de almacenamiento de residuos, delimitadas por las muestras S2, S3, S9, S16 y S19. La distribución de los contenidos movilizables en la fracción soluble en ácido (representada por el extracto de F1), muestran una disponibilidad limitada que solo supera el límite objetivo para el área comprendida entre S1 y S9. Este hecho es análogo al observado en el estudio de las cantidades movilizables bajo condiciones oxidantes. Sin embargo, existe una diferencia en esta última fracción dado que aumenta el área a controlar, ya que un nuevo foco asociado a S2 supera el límite objetivo para este elemento. El mayor contenido de materia orgánica de S2 (0.52%) con respecto a S1 (0.22 %) y S9 (0.04%) podría contribuir a un mayor contenido de Pb asociado a la fracción oxidable. Asimismo, este efecto también se observa en el punto de muestreo S21, a diferencia de la mayoría de elementos para los que no ha presentado significación alguna y se ha caracterizado por unos niveles constantes y reducidos de contaminantes disponibles en la fracción oxidable.

4.5.1.6. DISTRIBUCIÓN ESPACIAL HORIZONTAL DE Zn

La principal característica destacable de los mapas de distribución espacial horizontal de Zn, expuestos en la Figura 4.27, es una distribución claramente lineal a excepción de la observada en la fracción oxidable, la cual es de tipo exponencial. En todas las fracciones se da un crecimiento lineal hacia la zona final del sistema de alcantarillado, alcanzando los máximos en las inmediaciones de S1 y S9. Dicha distribución nos da una idea de una contaminación más difusa de este elemento que la presentada por otros elementos en las que las distribuciones se encuentran más localizadas en ciertos puntos de muestreo. En cuanto a los contenidos pseudototales, puede observarse que el área superior del sistema de alcantarillado, la que engloba la antigua cantera y la zona de cianuración delimitada por S3, S10, S16, S17 y S20, muestra una contaminación superior a los límites de intervención propuestos por la legislación holandesa. De este modo, esta sería el área de actuación inicial, para posteriormente, y tras el control continuado al que debería someterse el resto del área, proceder o no sobre el área que presenta valores intermedios entre los límites de intervención y objetivo. En el caso de la fracción soluble en ácido, a pesar de una reducción de los contenidos disponibles con respecto a los contenidos pseudototales, estos son lo suficientemente elevados como para superar los límites de intervención a partir del área delimitada por S2, suscitando la consecuente actuación. El resto del área estudiada, a

excepción de la parte inicial en las proximidades de S6, debería igualmente controlarse de forma continua debido a las concentraciones de Pb presentes. En la fracción reducible, se denota una reducción del contenido movilizable con respecto a los niveles observados en F1, de forma que en este caso, toda el área presenta valores inferiores al límite de intervención de la legislación holandesa, requiriendo por tanto únicamente un control continuo. Finalmente, las cantidades movilizables bajo condiciones oxidantes son inferiores al valor objetivo en todo el área, a excepción del sistema final a partir del transecto delimitado por S2 y S10. A partir de este, es necesario el control del área contaminada, fundamentalmente en las inmediaciones de S9, probablemente debido a una contribución importante de los sulfuros de Zn.

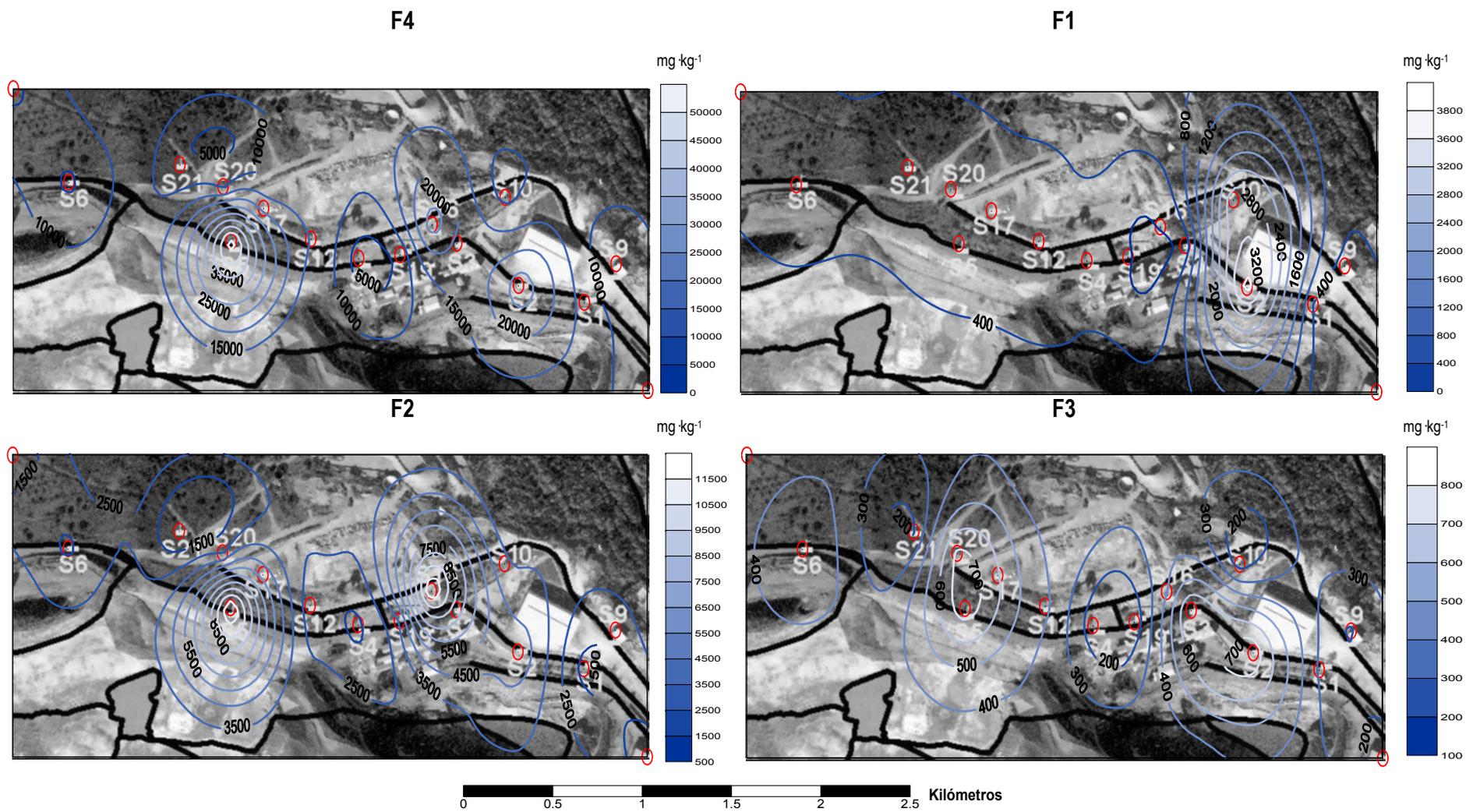


Figura 4.22. Mapas de distribución espacial de la contaminación de As en las diferentes fracciones del SES-SM&T empleando métodos geoestadísticos, siguiendo los modelos recogidos en la Tabla 4.7

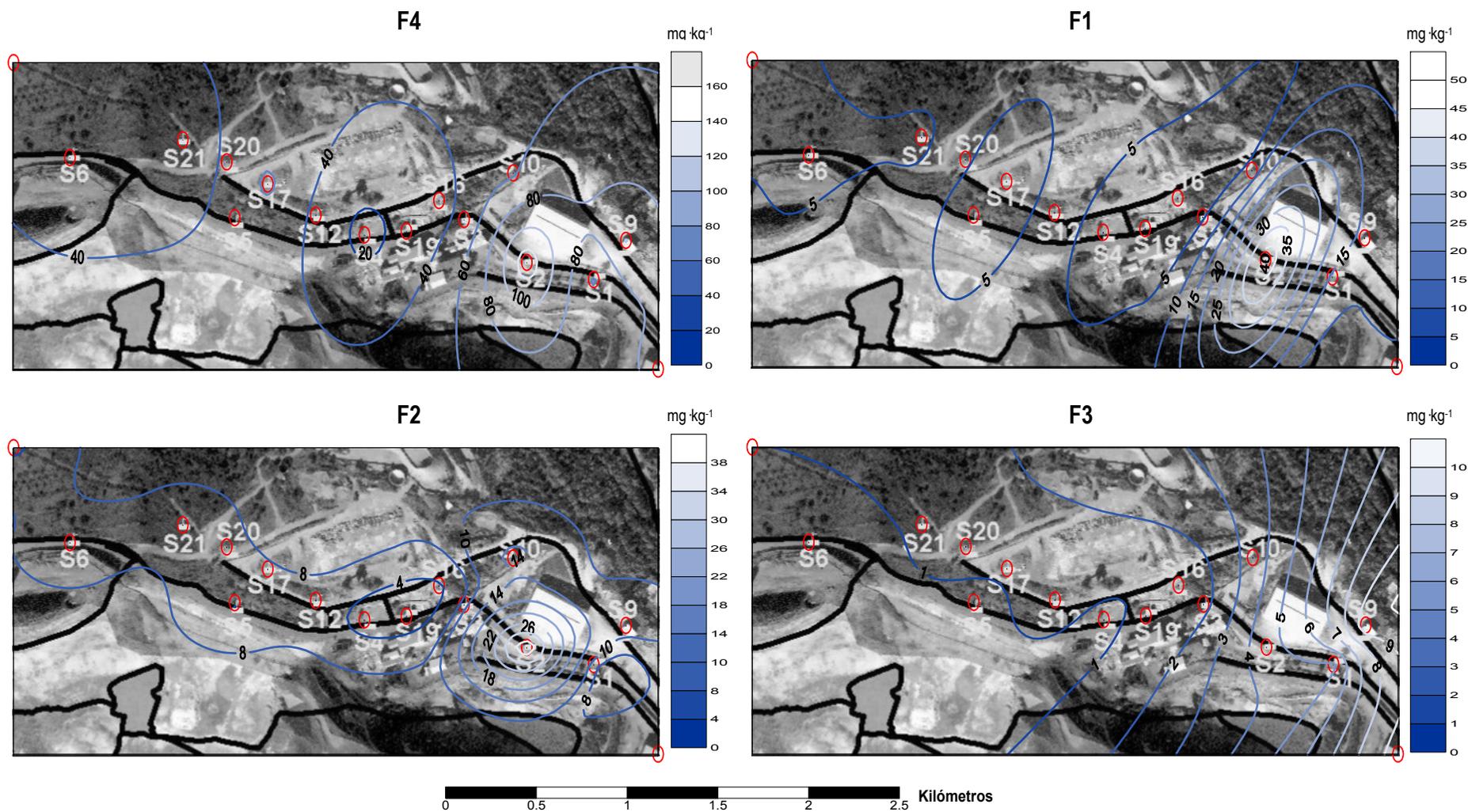


Figura 4.23. Mapas de distribución espacial de la contaminación de Cd en las diferentes fracciones del SES-SM&T empleando métodos geoestadísticos, siguiendo los modelos recogidos en la Tabla 4.7.

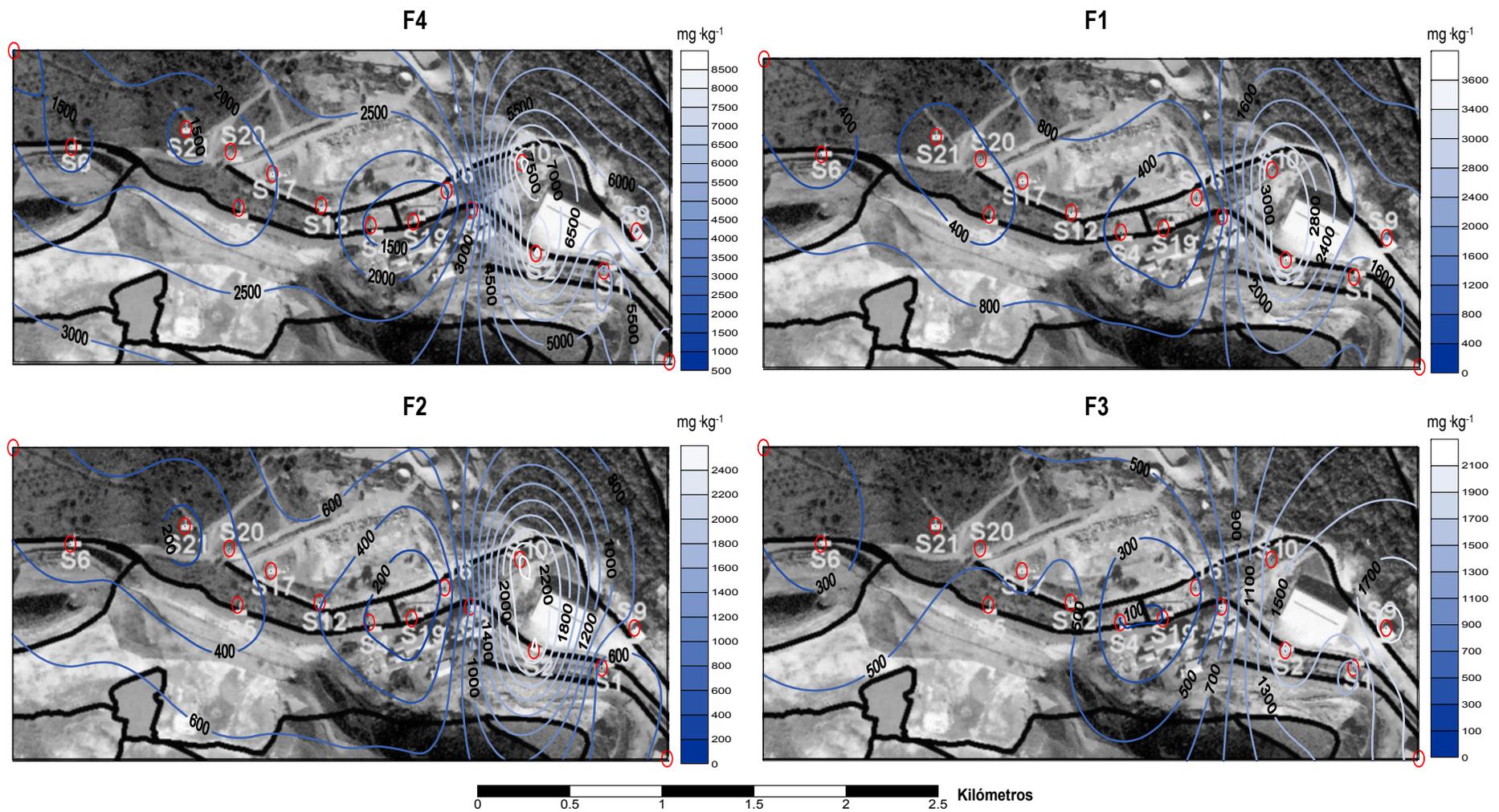


Figura 4.24. Mapas de distribución espacial de la contaminación de Cu en las diferentes fracciones del SES-SM&T empleando métodos geoestadísticos, siguiendo los modelos recogidos en la Tabla 4.7.

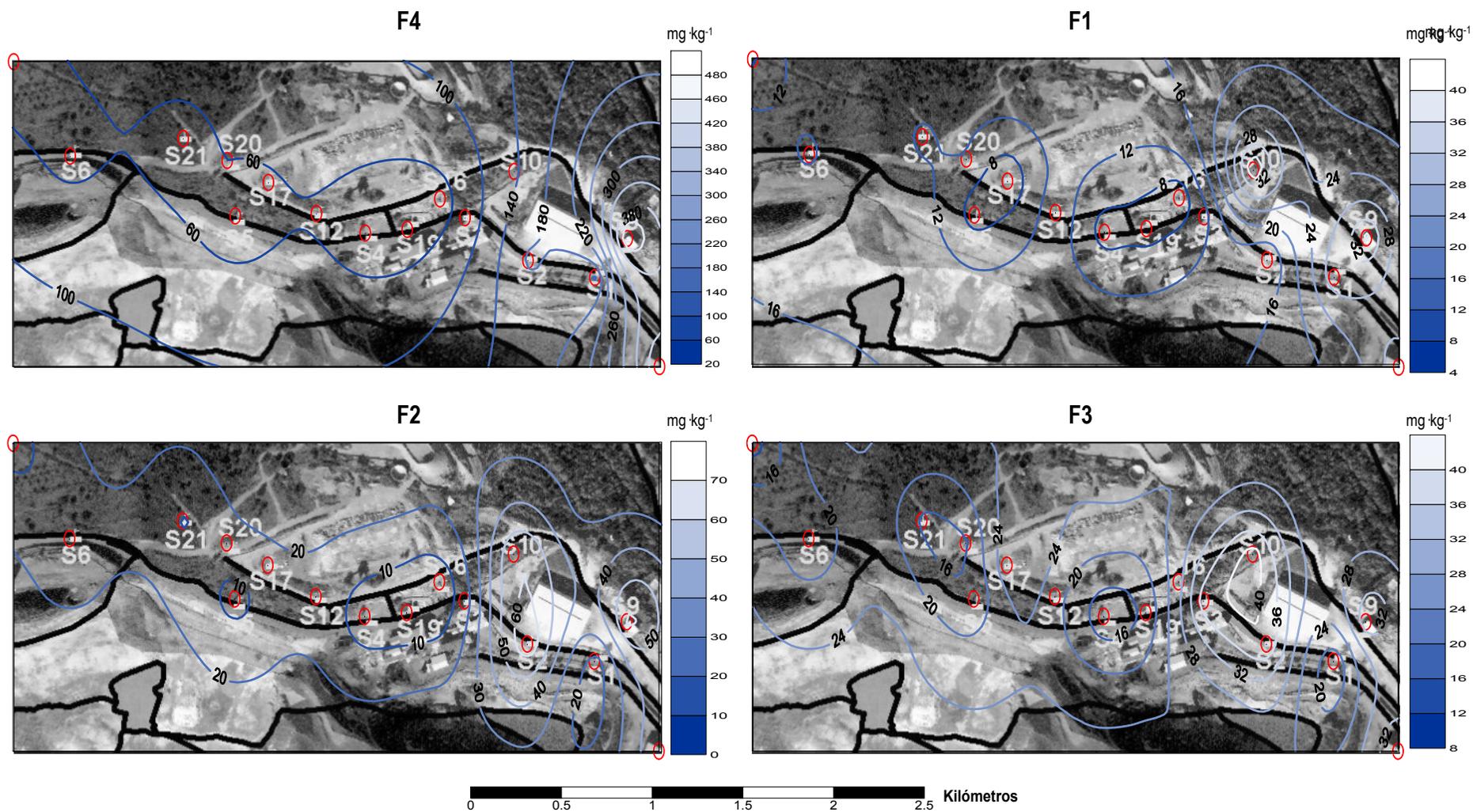


Figura 4.25. Mapas de distribución espacial de la contaminación de Ni en las diferentes fracciones del SES-SM&T empleando métodos geoestadísticos, siguiendo los modelos expuestos en la Tabla 4.7.

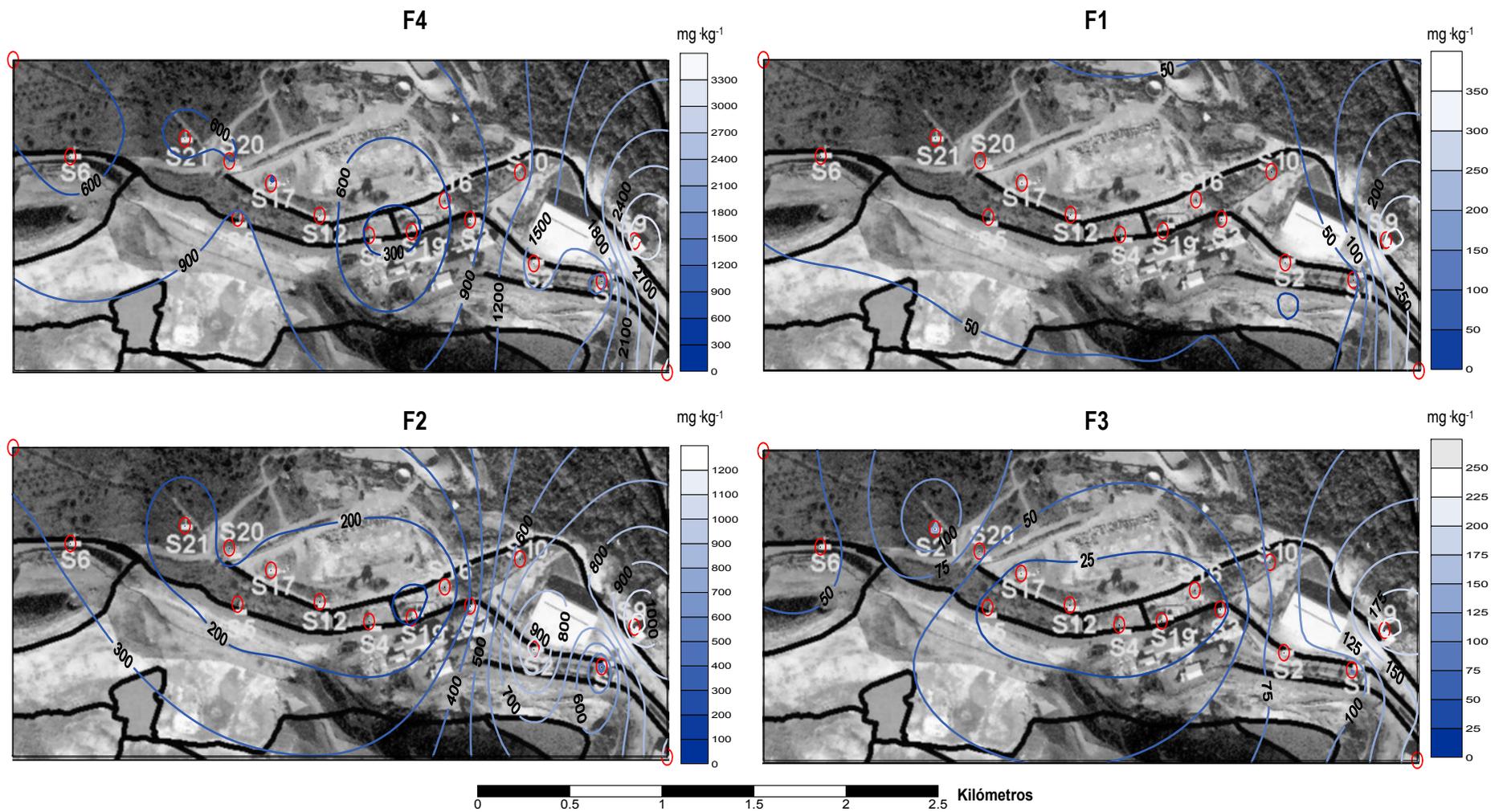


Figura 4.26. Mapas de distribución espacial de la contaminación de Pb en las diferentes fracciones del SES-SM&T empleando métodos geoestadísticos, siguiendo los modelos recogidos en la Tabla 4.7.

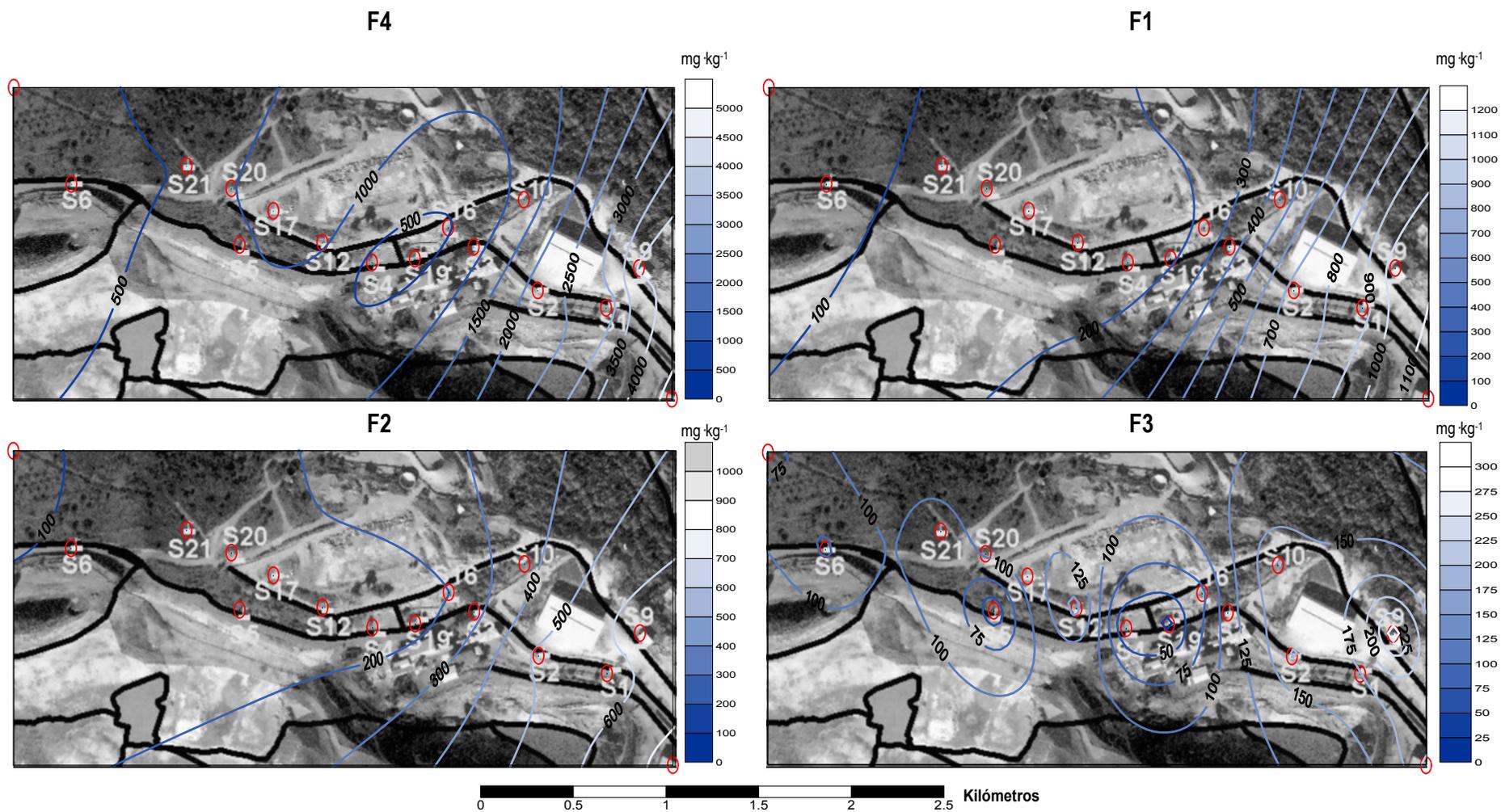


Figura 4.27. Mapas de distribución espacial de la contaminación de Zn en las diferentes fracciones del SES-SM&T empleando métodos geoestadísticos, siguiendo los modelos recogidos en la Tabla 4.7.

4.6. CONCLUSIONES

La contaminación asociada a la explotación minera de Salsigne se hace patente al considerar la fraccionación obtenida de los diferentes puntos de muestreo. El gran aporte de información proporcionado por los SES puede generalizarse, en cierto modo, mediante la aplicación del análisis estadístico multivariable con el objetivo de obtener unas pautas o tendencias de la contaminación asociada a los elementos de interés, As, Cd, Cu, Ni, Pb y Zn. Sin embargo, hay que estimar como preliminar la información asociada al As, dado que son necesarios SES más específicos para una correcta evaluación de su fraccionación, lo que abre nuevas vías de estudio con dicho fin. En cualquier caso, la aplicación del análisis multivariable, requirió de una previa transformación de los datos con el fin de normalizar y estandarizar los datos, dada su asimetría y amplitud.

El análisis multivariable de los datos transformados resultantes de las diferentes fracciones, permitió observar la tendencia generalizada existente en el área estudiada en la que el grado de movilidad y los contenidos pseudototales aumentan a lo largo del sistema de alcantarillado, independientemente de los datos de las distintas fracciones del SES que fueron empleados.

Dentro de dicho sistema de alcantarillado, el análisis multivariable permitió distinguir fundamentalmente tres grupos de muestras en los que la fraccionación promedio de los distintos elementos variaba. Desde la extrema movilidad de Cd, Cu y Zn observada en el extremo final del sistema de alcantarillado, en las cercanías del área de almacenamiento de residuos, hasta el principal carácter residual de dichos elementos en la zona inicial del sistema de alcantarillado, pasando por unos contenidos intermedios con una movilidad media en la zona central del sistema de alcantarillado, destacables por otra parte, dado el nivel de contaminación que presenta la zona. En cualquier caso, el riesgo principal representado por la contaminación de As es extremo. Este presenta una distribución fundamentalmente residual que podría revelar un carácter litogénico, a pesar de mostrarse como un elemento movilizable fundamentalmente bajo condiciones reductoras, al igual que el Pb. No obstante los valores obtenidos, indican la necesidad de una actuación urgente y de remediación del área contaminada, dados los elevados contenidos pseudototales que sobrepasan de forma extrema, cualquier valor legislativo en torno a la contaminación de este elemento en suelos y sedimentos. No sólo los contenidos de As, sino que también del resto de elementos a excepción del Ni, presentan niveles extraíbles en las diferentes fracciones que con frecuencia superan los valores objetivo y/o de intervención de la legislación medioambiental holandesa.

En cualquier caso, dada la elevada concentración de los elementos contaminantes, en algunas muestras, especialmente en las clasificadas como Grupo I, donde la contaminación es extrema, el posible agotamiento de los extractantes puede contribuir a un enmascaramiento de la fraccionación real de los elementos, especialmente del As. De este modo, a partir de los estudios realizados, se revela más patente la necesidad de obtener una información directa de las muestras de suelo contaminado. Es decir, como ejemplo, si se conoce la forma en la que se presenta el As en la fracción considerada, se puede determinar directamente si se ha agotado o no el extractante correspondiente o incluso si una misma especie puede mobilizarse en distinto grado dependiendo de la asociación que presente.

Finalmente, el uso de la geoestadística, permite una evaluación más elaborada del impacto ambiental al obtenerse la visualización de la distribución espacial horizontal de los contaminantes bajo diferentes condiciones medioambientales representadas por los extractos de los SES, complementando por otra parte la información proporcionada por la fraccionación. De entre los elementos considerados, cabe destacar la información obtenida en cuanto a la diferenciación entre una contaminación puntual, por ejemplo la de As, o una contaminación más difusa como la de Zn, lo que delimita o extiende las áreas a tratar o controlar. Por otra parte, es destacable que dicha evaluación es posible efectuarla a partir de un número limitado de muestras, localizando los máximos de contaminación que pueden detallarse a posteriori con un muestreo secundario si el proceso de remediación del suelo contaminado lo requiere. De este modo el coste del muestreo y análisis puede minimizarse determinando el mínimo número de muestras requeridas para obtener una descripción representativa del área estudiada. En cualquier caso, estudios comparativos de la distribución de los contaminantes en las distintas fracciones, obtenida en función del número de puntos de muestreo disponibles, son necesarios para evaluar la representatividad del modelo de distribución que se deduce de los estudios geoestadísticos. En relación con los estudios geoestadísticos, resultan interesantes las relaciones que se observan entre el modelo de ajuste y el carácter movilizable de las distintas fracciones. Así, se observa una tendencia en la que los contenidos menos movilizables se relacionan con modelos exponenciales, mientras que los contenidos más movilizables son mejor explicados por modelos de variación más suave (esférico o lineal). Estos resultados abren nuevas vías de investigación con respecto a la aplicación combinada de la geoestadística y la fraccionación.

BIBLIOGRAFÍA

- ¹ Adriano, D.C., 2001. Trace Elements in Terrestrial Environments. Biogeochemistry, Bioavailability and Risk of Metals. Springer-Verlag, NY, USA.
- ² Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Mentaste, E., Sarzanini, C., Barberis, R., 2002. Environ. Pollut. 119, 177.
- ³ Fanfani, L., Zuddas, P., Chessa, A., 1997. J. Geochem Explor. 58, 241.
- ⁴ Bird, G., Brewer, P.A., Macklin, M.G., Balteanu, D., Driga, B., Serban, M., Zaharia, S., 2003. Appl. Geochem., 18, 1583.
- ⁵ Herreweghe, S.M., Swennen, R., Vandecasteele, C., Cappuyns, V., 2003. Environ. Pollut. 122, 323.
- ⁶ Vidal, M., López-Sánchez, J.F., Sastre, J., Jiménez, G., Dagnac, T., Rubio, R., Rauret, G., 1999. Sci. Total Environ. 242, 131.
- ⁷ Svete, P., Milacic, R., Pihlar, B., 2001. J. Environ. Monit. 3, 586.
- ⁸ Jung, M.C., Thornton, I., 1997. Sci. Total Environ. 198, 105.
- ⁹ Sutherland, R.A., 2001. Environ. Forensics, 2, 265.
- ¹⁰ Minas de oro de Salsigne, [en línea] <http://perso.wanadoo.fr/mine-or-salsigne/salsigne.htm#dates>, [16 marzo 2003].
- ¹¹ Manning, B.A., Goldberg, S., 1996. Soil Sci. Soc. Am. J., 60, 121.
- ¹² Fendorf, S.E., Eick, M.J., Grossl, P., Sparks, D.L., 1997. Environ. Sci. Technol. 31, 315.
- ¹³ Chiu, V.Q., Hearing, J.G., 2000. Environ. Sci. Technol. 34, 2029.
- ¹⁴ Smith, E., Naidu, R., Alston, A.M., 1999. J. Environ. Qual. 29, 182.
- ¹⁵ Pickering, W.F., 1986. Ore Geol. Reviews 1, 83.
- ¹⁶ Farmer, V.C., Mitchell, B.C., 1963. Soil Sci. 96, 221.
- ¹⁷ Jenne, E.A., In Trace Inorganics in Water. Advances in Chemistry Series, 73. American Chemical Society. Washington. 1968. pp. 337-387.
- ¹⁸ Bird, G., Brewer, P.A., Macklin M., G., Balteanu, D., Driga, B., Serban, M., Zaharia, S., 2003. Appl. Geochem. 18, 1583.
- ¹⁹ Lacal, J., Da Silva, M.P., García, R. Sevilla, M.T., Procopio, J.R., Hernández, L. 2003. Environ. Pollut. 124, 291.
- ²⁰ Yin, Y., Impellitteri, C.A., You, S.J., Allen, H.E., 2002. Sci. Total Environ. 287, 107.
- ²¹ Adamo, P., Dudka, S., Wilson, M.J., McHardy, W.J., 1996. Environ. Pollut. 91, 11.
- ²² Hickey, M.G., Kittrick, J.A., 1984. J. Environ. Qual. 13, 372.

-
- 23 Ward, N.I., Brooks, R.R., Roberts, E., Boswell, C.R., 1977. *Environ. Sci. Technol.* 11, 917.
- 24 Ruby, M.V., Davis, A., Nicholson, A., 1994. *Environ. Sci. Technol.* 28, 646.
- 25 Ruby, M.V., Davis, A., Kempton, J.H., Drexler, J.W., Bergstrom, P.D., 1992. *Environ. Sci. Technol.* 26, 1242.
- 26 Lee, P.K., Touray, J.C., 1998. *Water Res.* 32(11), 3425.
- 27 McKenzie, R.M., 1980., *Aust. J. Soil. Res.* 18, 61.
- 28 Kabata, P. A., Pendias, H., 1992. *Trace Elements in Soils and Plants*. CRC Press. Boca Raton. Florida. USA.
- 29 Simeonov, V., Massart, D.L., Andreev, G., Tsakovski, S., 2000. *Chemosphere* 41, 1411.
- 30 Jolliffe, I.T., 1986. *Principal Component Analysis*. Springer. NY. USA.
- 31 Bratchell, N., 1989. *Chemometr. & Intell. Lab.* 6, 105.
- 32 Einax, J.W., Zwanziger, H.W., Geib, S., 1997. *Chemometrics in Environmental Analysis*. VCH, Weinheim, Germany.
- 33 Anderson, T.W., 1985. *Introduction to Multivariate Statistical Analysis*. Wiley. NY. USA.
- 34 Ratha, D.S., Sahu, B.K., 1993. *Environ. Geol.* 22, 276.
- 35 Morales, M.M., Marti, P., Llopis, A., Campos, L., Sagrado., S., 1999. *Anal. Chim. Acta* 394, 109.
- 36 Danielsson, A., Cato, I., Carmna, R., Rahm, L., 1999. *Appl. Geochem.* 14, 689.
- 37 Huang, W., Campredon, R., Abrao, J.J., Bernat, M., Latouche, C., 1994. *Environ. Geol.* 23, 241.
- 38 Emerson, R.H.C., Wiese, S.B.O., McLeod, C.L., Lester, J.N., 1997. *Mar. Pollut. Bullet.* 34(11), 960.
- 39 Zhang, C.S., Zhang, S., 1996. *GeoJournal* 40 (1-2), 209.
- 40 Zhang, C.S., Selinus, O., Schedin, J., 1998. *Sci. Total Environ.* 212, 217.
- 41 *Statistical Package for the Social Science. SPSS. v. 10.02. Manual del Usuario. 2002. SPSS Inc, IL, USA*
- 42 Barona, A., Romero, F., 1996. *Soil Technol.* 8, 303.
- 43 Aualiita, T.U., Pickering, W. F., 1998. *Talanta* 35, 559.
- 44 Markus, J., McBratney, A.B., 2001. *Environ. Intern.* 27, 399.
- 45 Bonifacio, E., Melis, P., Senette, C., Zanini, E., 1996. *Fresenius Environ. Bull.* 5, 517.
- 46 Frangi, J.P., Richards, D., 1997. *Sci. Total Environ.* 205, 71.
- 47 Zanini, E., Bonifacio, E., 1991. *Environ. Sci. Eng.* 26, 777.
- 48 Clara, M., Magalhaes, F., 2002. *Pure Appl. Chem.* 74(10), 1843.

CAPÍTULO 5
SES APLICADOS A SEDIMENTOS
DEPOSITADOS EN ARCÉN DE AUTOPISTA

Índice del Capítulo 5: SES aplicados a sedimentos de carretera.

5. SES APLICADOS A SEDIMENTOS DEPOSITADOS EN ARCÉN DE AUTOPISTA.....	258
5.1. INTRODUCCIÓN.....	258
5.1.1. Sedimentos depositados	260
5.1.2. Composición y fuentes contaminantes de sedimentos depositados	262
5.1.2.1. Neumáticos	262
5.1.2.2. Frenos.....	262
5.1.2.3. Degradación del pavimento	263
5.1.2.4. Otros	263
5.1.3. Objetivo específico	263
5.2. DESCRIPCIÓN DEL ÁREA EN ESTUDIO. C-58 (TERRASSA-BARCELONA).....	263
5.3. APLICACIÓN AL ESTUDIO DE SEDIMENTOS DEPOSITADOS EN LA C-58	266
5.3.1. Caracterización fisicoquímica. parámetros edafológicos.....	266
5.3.2. Contenido pseudototal de metales pesados y componentes mayoritarios en las muestras de sedimentos.....	268
5.3.2.1. Un balance de masas tentativo	273
5.3.2.2. Valores medioambientales guía	274
5.3.2.3. Factores de enriquecimiento (Concentration Enrichment Ratio, CER).....	277
5.3.3. Fraccionamiento de los metales pesados	280
5.3.3.1. Fraccionación de Al	283
5.3.3.2. Fraccionación de Cd	284
5.3.3.3. Fraccionación de Cr.....	286
5.3.3.4. Fraccionación de Cu	287
5.3.3.5. Fraccionación de Ni	288
5.3.3.6. Fraccionación de Pb	290
5.3.3.7. Fraccionación de Zn	291
5.3.3.8. Valores medioambientales guía	293
5.3.3.9. Factores de enriquecimiento del contenido movilizable	295
5.3.4. Porcentajes de labilidad	296
5.3.5. Extracciones simples de metales pesados.....	300
5.3.5.1. Estudios de movilidad a largo plazo	304
5.3.6. Relación entre extractantes	307
5.4. CONCLUSIONES	314
BIBLIOGRAFÍA.....	317

5. SES APLICADOS A SEDIMENTOS DEPOSITADOS EN ARCÉN DE AUTOPISTA

*“La naturaleza esta repleta de razonamientos
que no tuvo nunca la experiencia”*

Leonardo Da Vinci.

5.1. INTRODUCCIÓN

La combustión de carburantes en los vehículos, el desgaste de éstos así como de la superficie de la calzada, el recubrimiento de las señales de tráfico y los quitamiedos o la aplicación de compuestos químicos para el mantenimiento de las carreteras, son elementos contribuyentes y diseminadores de metales contaminantes en el medioambiente, algunos de ellos ampliamente difundidos mientras otros son depositados en las proximidades de las carreteras.¹ Es posible realizar una diferenciación entre los distintos contaminantes atmosféricos generados en los motores de combustión de los vehículos como consecuencia de una conversión incompleta del combustible en agua y dióxido de carbono. De esta forma, distinguimos entre sustancias tales como óxidos de nitrógeno, hidrocarburos, monóxido de carbono y un material particulado fino. No obstante, otra serie de compuestos también son liberados y depositados, tales como metales pesados, Cd, Cr, Cu, Pb, Pt y Zn, aceites minerales e hidrocarburos policíclicos aromáticos, PAHs.² Los herbicidas, hojas muertas, materia orgánica, residuos y toda clase de material que puede caer de los camiones, o aparecer tras los accidentes de tráfico, también pueden

generar focos de contaminación medioambiental circundantes a las calzadas. Las cantidades aportadas de dichos contaminantes vienen determinadas por la intensidad del tráfico, el grado de aplicación de la gasolina con plomo, el tipo de quitamiedos utilizados, etc.³ Su distribución dependerá de la cantidad de agua de lluvia y la distribución de estas lluvias a lo largo del tiempo, así como del material superficial aplicado a las calzadas, diferenciando entre el asfalto cerrado (DAB) o el asfalto poroso (ZOAB).¹

Los contaminantes se distribuyen y depositan en el medio a través de diferentes vías tal y como se muestra en la Figura 5.1, como por ejemplo, por vía atmosférica en la forma de spray húmedo o seco, por deposición o por lixiviado de la calzada.^{4,5} Las condiciones climáticas juegan un papel importante en los procesos de spray y deposición. El viento o bien el tráfico pueden inducir un aerosol que puede ser húmedo o seco como consecuencia de las turbulencias que se generan sobre la superficie de la calzada, de forma que las sustancias son arremolinadas, transportadas y depositadas.^{6,7} En el caso del aerosol seco, las partículas se propagan por el aire en condiciones secas y en cantidades importantes, mientras que en el aerosol húmedo, la propagación puede darse debido a las salpicaduras o la vaporización del agua de lluvia, procesos en los que se favorecerá la lixiviación y arrastre de partículas existentes en la calzada.



Figura 5.1. Distribución y vías de difusión de la contaminación antropogénica asociada al tráfico.

El agua que fluye a través de la superficie de la calzada (20-80%), puede transportar alguno de los contaminantes disuelto o en suspensión hacia los laterales de la calzada, además de otras sustancias disueltas, de las que aproximadamente un 6-9%, proviene de la propia lluvia.¹ El flujo depende del grado de evaporación, pulverización y formación de aerosol, la inclinación de la calzada o el tipo de superficie (DAB o ZOAB).¹ Por lo general, la composición del lixiviado no es constante. Las concentraciones mas altas de sustancias potencialmente peligrosas son lixiviadas tras las primeras lluvias después de periodos secos, debido a que los contaminantes hasta ese momento tamponados, fluyen más rápidamente y el efecto será más pronunciado en zonas con pendiente que en zonas llanas. Como consecuencia de todos estos factores, en las proximidades de las calzadas se acumulan una serie de componentes que dan lugar a los correspondientes sedimentos depositados.

Por lo general, los contaminantes no gaseosos se encuentran fuertemente asociados a las partículas de polvo o los aerosoles. Dependiendo del tamaño de la partícula a la cual las sustancias se asocian, estas se distribuirán más o menos cerca de la calzada.⁸ Las sustancias contaminantes pueden permanecer en el aire durante periodos prolongados de tiempo antes de ser depositadas. Esta es la razón por la que aproximadamente el 60-90% de la contaminación atmosférica, dependiendo del tipo de contaminante, se origina a grandes distancias de su punto de deposición, aunque geográficamente, los efectos fundamentalmente se asocian a las zonas colindantes a la emisión, debido a la rápida dispersión y dilución de los contaminantes emitidos por los escapes a la atmósfera. En relación a la deposición atmosférica, ésta se da cuando los contaminantes dispersados por el aire se depositan en el suelo. Este flujo de contaminantes también es conocido como contaminación difusa del suelo y tienen un impacto fundamental en el medio ambiente atmosférico antes de sedimentar o depositarse.

5.1.1. SEDIMENTOS DEPOSITADOS

Los sedimentos depositados junto a las calzadas de las carreteras se están convirtiendo en un nuevo medio de muestreo de elevada importancia medioambiental para la evaluación del aporte antropogénico de metales. La omnipresencia de este tipo de muestras, la facilidad para efectuar el muestreo, la alta asociación a las emisiones del parque automovilístico y su relación con este tipo de contaminación difusa, los convierten en elementos de información ambiental poco despreciable.⁹ Estos sedimentos y los contaminantes asociados pueden encontrarse fácilmente disponibles por movilización y transporte en las superficies de los sistemas de drenaje, dispersando por tanto la contaminación y favoreciendo interacciones que tarde o temprano, pueden conducir a la entrada de los contaminantes en la cadena trófica.

Estos sedimentos juegan un papel importante en el ciclo de los materiales contaminados. A pesar de la enorme cantidad de sedimentos depositados en las vías de circulación, a menudo se subestima el papel que juegan estos sedimentos como una fuente para la distribución de contaminantes asociados al tráfico.¹⁰ Especialmente, en el caso de encontrarse expuestos al viento y la lluvia, cosa que en las autopistas es de mayor importancia ya que no son eliminados a través de los medios de limpieza con tanta frecuencia como ocurre en las ciudades.¹¹ Sin embargo, en ambos casos, el material puede ser transportado por el viento como partículas finas o bien éstas ser arrastradas por el agua como partículas en suspensión o disueltas. Gran parte de este material se encuentra depositado adyacente al suelo desde el que puede ser transformado o transportado hacia otros compartimentos del ecosistema, como las plantas, aguas subterráneas, etc.

Los sedimentos depositados en las carreteras, pueden entenderse dentro del marco de la contaminación medioambiental como un sistema dinámico de entradas, salidas y cambios de almacenamiento de los contaminantes, así como de los procesos asociados. Las entradas de sedimentos pueden diferenciarse entre aportaciones extrínsecas e intrínsecas, tal y como se muestra en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Sumario de aportaciones contaminantes a sedimentos depositados sobre pavimento asfáltico (carreteras, autopistas, etc...)¹²

Extrínsecas	Intrínsecas
 Material transportado por el agua desde las superficies cercanas o aportado por la erosión de los arroyuelos y pendientes, procesos típicos de la meteorología mediterránea	 Degradación del firme
 Deposición atmosférica seca y húmeda	 Desgaste de los vehículos (neumáticos, carrocería, frenos, revestimientos, etc.)
 Entradas de origen biológico, p.ej. caída de las hojas	 Fluidos de los vehículos
	 Emisión de partículas

En cuanto a las salidas, estas pueden ocurrir a través de las operaciones de limpieza de las vías circulatorias, resuspensión y eliminación vía procesos eólicos, así como por el transporte de material por los aportes de los sistemas de drenaje.¹¹ Lo que sucede es que para los sedimentos depositados en las calzadas, con frecuencia, se reflejan unas entradas superiores a las salidas para un periodo de tiempo dado, por lo que la contaminación en forma de metales y compuestos orgánicos potencialmente tóxicos tiende a la acumulación.¹³

5.1.2. COMPOSICIÓN Y FUENTES CONTAMINANTES DE SEDIMENTOS DEPOSITADOS

La composición de estos sedimentos ha cambiado drásticamente, sobretodo durante la última década, debido a que dichos sedimentos reflejan el reciente contenido de las emisiones de tráfico. El mejor ejemplo es el proporcionado por el Pb, el cual ha disminuido y contemporáneamente con este, los niveles de Pt, Rh y Pd han aparecido a niveles cuantificables y con un aumento sostenido en las concentraciones.¹⁴ De las diferentes fuentes contaminantes de los sedimentos, es posible diferenciar los neumáticos, los frenos, la degradación del pavimento, la combustión de los carburantes y otros que se detallan a continuación. A modo de ejemplo, en la Tabla 5.2, se muestran los índices de emisión de diferentes metales asociados al tráfico rodado.

Tabla 5.2. Índice calculado de emisión de metales pesados asociados al tráfico rodado y clasificados en función de la fuente de emisión (Ton/año, 2002).¹⁵

Contaminante	Escape	Perdida aceite	Neumáticos	Frenos	Radiador	Total
As	0.17	0.015	0.013	0.004	-	0.199
Cd	1.2	0.002	0.73	-	-	1.932
Cr	1.7	0.014	2.6	0.518	-	4.832
Cu	0.25	0.061	3.65	9.072	50.910	63.943
Ni	1.7	0.007	2.48	0.285	0.192	4.664
Pb	240	1.96	-	0.022	0.072	242.054
Zn	2.3	1.49	175	0.117	0.168	179.075

5.1.2.1. NEUMATICOS

La composición aproximada de los neumáticos es de un 85% de mezcla de caucho, 12 % de acero y 3 % de componentes textiles. La composición precisa varia dependiendo del fabricante. Durante el periodo de vida del neumático, alrededor de un 10-20% de su peso total se pierde por degradación,¹⁶ generando partículas que inicialmente son bastante grandes pero que van reduciendo su tamaño progresivamente. Una proporción importante de la cantidad total de zinc que se encuentra en las calzadas procede de los neumáticos. El óxido de zinc es utilizado en el proceso de vulcanización del caucho para la fabricación de neumáticos y se encuentra presente en las bandas utilizadas para recubrir los cables de acero. La abrasión de los neumáticos es superior en las autopistas que en las carreteras dada la velocidad que puede alcanzarse, de hay la mayor concentración apreciada de Zn en autopistas.

5.1.2.2. FRENOS

Los contaminantes asociados a los frenos incluyen Cu, Cr, Ni, Pb, Fe, Mn y asbestos.¹⁷ Los contaminantes orgánicos asociados a los fluidos hidráulicos también se encuentran presentes. La

composición exacta del sistema de frenos, discos y tambores depende del fabricante. Como consecuencia de la reciente prohibición en la utilización de asbestos para los sistemas de frenado, se han diseñado nuevos tipos de sistemas, introduciendo elementos como el Sb, Ni o Ti, lo que altera el tipo y composición de los elementos o compuestos liberados desde esta fuente. Alrededor de una tercera parte de la contaminación de Cu asociada a las infraestructuras de las carreteras deriva de los revestimientos de los frenos.

5.1.2.3. DEGRADACIÓN DEL PAVIMENTO

Considerada como otra posible fuente de metales asociados a las calzadas, se encuentra los materiales constituyentes del pavimento de las carreteras. La forma más común es el asfalto, una mezcla de betumen y agregados minerales que contienen óxidos y carbonatos de metales. Las partículas de asfalto que se desprenden se caracterizan por un diámetro superior a las partículas emitidas por el sistema de escape de los vehículos ($< 100 \mu\text{m}$).¹⁸ Por otra parte, las pinturas termoplásticas sujetas a degradación por erosión, son otro tipo de fuentes contaminantes, en las que contribuye principalmente el titanio.

5.1.2.4. OTROS

La pintura procedente de la carrocería de los vehículos, puede contener un amplio abanico de metales e hidrocarburos. El Cu es un componente esencial de muchas aleaciones utilizadas en la fabricación de vehículos y puede encontrarse en los radiadores, instalación eléctrica, calefacción, cojinetes y en el estérter. La corrosión de las partes de acero galvanizadas liberan zinc y el desgaste de las partes de acero libera Cr, Ni, Mo, V y W, completando el amplio espectro de metales contaminantes emitidos por la automoción.¹⁹

5.1.3. OBJETIVO ESPECÍFICO

Teniendo en cuenta lo expuesto anteriormente, se observa una necesidad de caracterizar la contaminación de los sedimentos de carretera atendiendo a la posible movilidad y disponibilidad de los metales tóxicos. En este sentido, se estudian en el presente capítulo los sedimentos depositados junto a la calzada de la autopista C-58.

5.2. DESCRIPCIÓN DEL ÁREA EN ESTUDIO. C-58 (TERRASSA-BARCELONA)

La autopista C-58 es el nexo de unión de importantes ciudades del área metropolitana de Barcelona con respecto a la ciudad condal. El trazado original llegaba hasta Terrassa y ha permanecido

prácticamente invariable hasta la actualidad, con la excepción de la posterior prolongación hasta la ciudad de Manresa y la adecuación de nuevas salidas a las crecientes ciudades del Vallès Occidental acciones reflejadas en los planes de actuación urbanística de municipios como Sabadell. Su trazado transcurre a lo largo de tres comarcas catalanas, el Bages, el Vallès Occidental y el Barcelonès. En total, el trazado discurre a lo largo de aproximadamente unos 50 km.

El diseño original ha quedado desfasado con respecto al volumen de tráfico que ha de soportar en la actualidad, por lo que el colapso circulatorio diario es notable. Considerando la densidad de tráfico que se muestra en la Figura 5.2, una vez se normaliza con respecto a la totalidad de su kilometraje, la C-58 puede calificarse como una de las autopistas con mayor densidad de tráfico de Cataluña. En la Figura 5.3 puede observarse el trazado de dicha autopista y en negro se resalta el área de estudio que comprende los 20 km finales desde Terrassa hasta Barcelona, describiéndose en la Tabla 5.3 los puntos de muestreo seleccionados, incluyendo el término municipal al que pertenecen dichas muestras. Los puntos de muestreo distribuidos a lo largo del tramo descrito de la autopista C-58 se han seleccionado en base a su accesibilidad por proximidad a entradas y salidas de dicha autopista, aplicando la metodología descrita en el capítulo 2, apartado 2.8.1.3. para su recolección y tratamiento.



Figura 5.2. Densidad de las vías de circulación en las proximidades del área metropolitana de Barcelona.



Figura 5.3. Localización del área muestreada de la autopista C-58 en las inmediaciones del área metropolitana de Barcelona.

Tabla 5.3. Descripción de los puntos de muestreo seleccionados a lo largo de la autopista C58.

Muestra	Longitud	Latitud	Altitud	Término Municipal	Observaciones
M1	E2°02'11.63"	N41°32'43.81"	236	Terrassa	Salida 19 Les Fonts-Rubi
M2	E2°03'03.08"	N41°32'31.93"	200	Terrassa	Inmediaciones de la gasolinera km 17
M3	E2°04'05.59"	N41°32'01.40"	183	Sant Quirze del Vallès	Salida 16 Sant Quirze del Vallès
M4	E1°59'27.93"	N41°33'19.07"	277	Terrassa	Salida 23 Terrassa-Norte
M5	E2°05'53.27"	N41°31'01.39"	121	Bellaterra	Salida 12 Universidad Autónoma
M6	E2°09'22.65"	N41°29'22.31"	50	Cerdanyola	Salida 6 Cerdanyola/Ripollet
M7	E2°09'59.33"	N41°28'11.21"	49	Montcada i Reixac	Inmediaciones de la gasolinera BP
M8	E2°11'19.30"	N41°28'11.74"	12	Barcelona	Avd. Meridiana
M9	E1°57'34.70"	N41°33'47.40"	252	Viladecavalls	Salida 11 Viladecavalls
M10	E2°00'28.75"	N41°32'53.84"	222	Terrassa	Salida 22A Terrassa-Centro
M11	E2°05'23.68"	N41°32'01.40"	141	Sabadell	Salida 14 Sabadell Norte
M12	E2°08'00.83"	N41°30'18.82"	80	Cerdanyola	Salida 8 Cerdanyola/Barberá del Vallès
M13	E2°06'31.89"	N41°30'23.63"	100	Ciudad Badia	Inmediaciones puente sobre Riu Sec.
B1	E1°59'29.15"	N41°33'04'30"	300	Terrassa	≈ 500 m salida 23 Terrassa Norte
B2	E2°03'44.28"	N41°32'49.36"	202	Sant Quirze del Vallès	≈ 600 m salida 16 Sant Quirze
B3	E2°09'21.19"	N41°33'04.30"	81	Cerdanyola	≈ 500 m puente C58-Línea C4 Renfe

5.3. APLICACIÓN AL ESTUDIO DE SEDIMENTOS DEPOSITADOS EN LA C-58

Los métodos de digestión, extracción secuencial y extracción simples descritos en el capítulo 2 y validados en el capítulo 3, son empleados para la caracterización de las muestras de sedimentos depositados a lo largo de la autopista C-58. La ubicuidad de dichos sedimentos, su facilidad de muestreo y su relación con las emisiones de los automóviles, así como su relación con fuentes de contaminación difusas, los convierten en valiosos archivos de información medioambiental, hablando desde un punto de vista forense-ambiental.

La elevada densidad de tráfico que define a esta autopista sugiere una elevada contaminación del terreno adyacente a la calzada, por lo que una caracterización de dichas muestras medioambientales y una evaluación de la distribución, enriquecimiento y fraccionación de los metales como contaminantes a lo largo de la sección estudiada, teniendo en cuenta diferentes variaciones climáticas y asociaciones con las fracciones presentes en las muestras, pueden proporcionar una información de elevada utilidad medioambiental.

5.3.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA. PARÁMETROS EDAFOLÓGICOS

Para efectuar la caracterización fisicoquímica de los sedimentos estudiados, se evaluaron los parámetros edafológicos que con más frecuencia son determinados en este tipo de estudios.^{9,14} Por otra parte se determina si existen diferencias significativas de dichos parámetros entre los sedimentos depositados y las muestras de nivel de fondo empleando el test no paramétrico *U* de Mann-Whitney, para un valor de $\alpha=0,05$. El término concentración de fondo es empleado con el objetivo de establecer niveles normales de los elementos contaminantes en áreas adyacentes a posibles focos de contaminación. Las concentraciones observadas son empleadas para establecer unos valores límites o de acción para tomar decisiones a la hora de llevar a cabo estudios de monitorización. En concepto, el empleo de concentraciones de fondo es sencillo. A la práctica, existe un número de dificultades que deben ser solventadas. Normalmente se recomienda recoger muestras de nivel de fondo en localizaciones lo más cercanas geográficamente, a fin de que presenten características lo más similares posibles a las del suelo del sistema contaminado en estudio y que no hayan sido impactadas por los elementos contaminantes de interés potencial para el estudio en cuestión. Adicionalmente, existen unas restricciones a la hora de muestrear, evitando la recolección de muestras en áreas de lixiviación o en pendientes cercanas a los focos de contaminación a fin de evitar posibles errores.²⁰

La principal característica destacable de los parámetros edafológicos de los sedimentos, listados en la Tabla 5.4, es quizás su pH ligeramente básico, siendo definidos como sedimentos carbonatados, lo que por otra parte puede entenderse dados los elevados porcentajes de carbonatos presentes. No obstante, en las muestras M10 y M13, los valores resultan más destacables aún, dados los valores que los caracterizan como sedimentos sódicos. La basicidad de estos sedimentos debe atribuirse al material de relleno y base que se emplea en la construcción de las calzadas y sistemas de drenaje, de elevado carácter básico.²¹ Estas características, dejan intuir cierta capacidad de retención dada la capacidad tamponante que se les sospecha a los sedimentos, llegando a almacenar una probablemente elevada carga de elementos contaminantes en las fracciones solubles. Dependiendo de esta capacidad tamponante, las cantidades movilizables bajo condiciones ácidas pueden llegar a ser importantes. Por otra parte, el alto contenido de carbonatos puede sugerir un elevado número de posiciones de intercambio catiónico ocupadas por iones calcio, lo que contribuye a considerar este tipo de sedimentos como potenciales acumuladores de contaminantes. Comparando las muestras de sedimentos y las de nivel de fondo, éstas últimas presentan valores significativamente inferiores de pH ($p=0,009$) y contenido de carbonatos ($p=0,009$).

Tabla 5.4. Parámetros edafológicos de las muestras de sedimentos de la autopista C-58 (M) y en las muestras de nivel de fondo (B).

Muestra	pH	Conductividad $\mu\text{s cm}^{-1}$ a 25 C	%CO ₃ ²⁻	%M.O.	%C	% Humedad
M1	8.27 ± 0.08	367 ± 28	10.9 ± 0.6	0.74 ± 0.15	0.43 ± 0.09	0.062 ± 0.002
M2	8.78 ± 0.04	256 ± 47	13.2 ± 1.7	0.53 ± 0.02	0.31 ± 0.02	0.036 ± 0.002
M3	8.52 ± 0.04	221 ± 4	13.0 ± 0.3	0.74 ± 0.04	0.43 ± 0.02	0.052 ± 0.002
M4	9.23 ± 0.15	678 ± 13	12.6 ± 1.0	0.65 ± 0.07	0.37 ± 0.04	0.026 ± 0.002
M5	8.90 ± 0.08	140 ± 18	15.9 ± 0.3	0.65 ± 0.16	0.38 ± 0.02	0.025 ± 0.006
M6	8.98 ± 0.10	348 ± 11	15.5 ± 0.4	1.2 ± 0.3	0.68 ± 0.02	0.041 ± 0.002
M7	8.47 ± 0.11	563 ± 47	14.7 ± 0.9	1.19 ± 0.02	0.69 ± 0.07	0.050 ± 0.009
M8	9.05 ± 0.12	247 ± 22	17.8 ± 0.9	1.53 ± 0.02	0.89 ± 0.03	0.033 ± 0.004
M9	8.22 ± 0.23	209 ± 30	17.8 ± 0.4	0.90 ± 0.02	0.52 ± 0.04	0.056 ± 0.002
M10	9.41 ± 0.04	470 ± 6	12.8 ± 0.4	0.37 ± 0.03	0.21 ± 0.02	0.031 ± 0.008
M11	8.61 ± 0.19	184 ± 20	12.6 ± 0.5	0.55 ± 0.04	0.32 ± 0.02	0.059 ± 0.002
M12	8.81 ± 0.10	355 ± 2	17.8 ± 0.4	0.27 ± 0.07	0.16 ± 0.04	0.035 ± 0.008
M13	9.27 ± 0.11	190 ± 7	16.8 ± 0.5	0.22 ± 0.02	0.13 ± 0.02	0.032 ± 0.005
B1	7.20 ± 0.10	315 ± 5	1.2 ± 0.3	0.32 ± 0.02	0.19 ± 0.02	0.033 ± 0.002
B2	7.42 ± 0.11	360 ± 8	1.8 ± 0.2	0.60 ± 0.03	0.35 ± 0.03	0.034 ± 0.006
B3	7.65 ± 0.08	405 ± 9	2.3 ± 0.4	1.12 ± 0.05	0.66 ± 0.02	0.042 ± 0.005

En referencia a los valores observados de materia orgánica y el porcentaje de carbón orgánico, éstos se encuentran por debajo de los valores medios típicos (ver Tabla 1.23) y son inferiores a los observados en otros estudios.⁹ Este hecho, denota que se trata de sedimentos en los que estos

parámetros edafológicos juegan un papel minoritario en la capacidad de retención de contaminantes, siendo por otra parte afectados la capacidad para retener agua, la alteración de la estructura física y la disminución de la actividad microbiana en los sedimentos. En lo referente a estos parámetros, no se aprecian diferencias significativas de las muestras de sedimentos con respecto a las muestras de nivel de fondo, tanto para el contenido de materia orgánica ($p=0,737$), como para el porcentaje de carbón orgánico ($p=0,737$).

En referencia a los valores de conductividad obtenidos, éstos se encuentran en consonancia con los observados en otros estudios,²² pero teniendo en cuenta la clasificación presentada en la Tabla 2.11, los valores indican que se trata de sedimentos salinos o muy salinos, por lo que la dificultad para que sobrevivan las plantas es notable. Es más, en casos como la muestra M4, es factible sospechar que la disponibilidad de los metales como contaminantes se vea favorecida por la complejación soluble. Al igual que en el caso de la materia orgánica, no se aprecian diferencias significativas entre las muestras de sedimento y las de nivel de fondo para los valores de conductividad obtenidos ($p=0,382$).

Finalmente, el porcentaje de humedad determinado, nos demuestra la elevada sequedad tanto de las muestras de sedimento como las de nivel de fondo, no existiendo diferencias significativas entre ambas ($p=0,737$). Esto indica por tanto la nimia corrección necesaria de los datos de las extracciones con respecto al peso seco de las muestras. Por otra parte, dicho parámetro refleja el largo período de sequía que precedió a la toma de muestras y por tanto el consecuente periodo de acumulación de los contaminantes.²³

5.3.2. CONTENIDO PSEUDOTOTAL DE METALES PESADOS Y COMPONENTES MAYORITARIOS EN LAS MUESTRAS DE SEDIMENTOS

Empleando el método de pseudodigestión descrito en el apartado 2.7.6, se evalúa el contenido pseudototal de Al, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn presente en las muestras de sedimentos y nivel de fondo recogidas en la C-58, mostrándose en la Tabla 5.5 los resultados obtenidos. Considerando dicha tabla, puede observarse una tendencia general que parece cumplirse para todos los puntos de muestreo, incrementándose el nivel de contaminación en la zona intermedia, alcanzando los valores máximos alrededor de las muestras 3 y 11, para posteriormente disminuir hacia valores de concentración cercanos a los niveles iniciales. Dicha distribución, no se encontraría relacionada en una primera aproximación con la densidad de tráfico expuesta en la Figura 5.2, al esperarse niveles de concentración elevados en el tramo final de la autopista. Por ello, serían necesarias considerar

aportaciones antropogénicas adicionales para entender dicha distribución. Para cada elemento se evalúa la existencia de diferencias significativas existentes en los contenidos pseudototales de los distintos elementos entre las muestras de sedimentos y las de nivel de fondo empleando el test no paramétrico Mann-Whitney, test U , para un valor de $\alpha=0,05$.

Los valores de Al mostrados en dicha tabla, son empleados como un indicador litogénico que posteriormente se empleará en el cálculo de los factores de enriquecimiento. Dichos factores, sirven para normalizar con respecto a variaciones geoquímicas del terreno, las concentraciones de los elementos contaminantes. Como puede observarse, los valores medios observados en las muestras de sedimentos ($38 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$), superan ligeramente los observados en las muestras de nivel de fondo ($26 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$), aunque el test estadístico indica que no existen diferencias significativas de los contenidos pseudototales de Al entre los sedimentos y las muestras de nivel de fondo ($p=0,201$). Por tanto, esta diferencia no es suficiente como para invalidar la utilización de este elemento como un corrector de las variaciones geoquímicas.²⁴

Tabla 5.5. Contenido pseudototal de metales en la muestras de los sedimentos depositados en la C-58 (M) y en las muestras de nivel de fondo (B), ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), excepto Al ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$).

Muestra	Al	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
M1	41 ± 4	4.2 ± 0.7	83 ± 34	144 ± 29	38.0 ± 0.9	407 ± 6	605 ± 156
M2	26 ± 3	4.8 ± 0.3	117 ± 3	213 ± 14	32.8 ± 0.8	415 ± 19	535 ± 4
M3	69 ± 19	7 ± 3	208 ± 63	302 ± 44	47 ± 12	1082 ± 3	966 ± 145
M4	73 ± 12	4.2 ± 0.2	71 ± 3	98 ± 15	21 ± 0.7	181 ± 41	317 ± 20
M5	52 ± 6	3.4 ± 0.7	67 ± 21	95 ± 38	22 ± 7	179 ± 10	218 ± 11
M6	36 ± 7	4.6 ± 0.8	125 ± 23	1508 ± 362	471 ± 166	253 ± 11	541 ± 145
M7	23 ± 2	4.6 ± 0.3	98 ± 5	312 ± 24	37 ± 4	282.9 ± 0.5	700 ± 7
M8	31.3 ± 1.6	4.3 ± 0.9	69 ± 7	255 ± 77	34 ± 8	258 ± 69	562 ± 140
M9	28 ± 4	4.0 ± 0.3	60 ± 16	83 ± 19	34 ± 12	231 ± 28	915 ± 166
M10	24.5 ± 0.2	4.5 ± 1.3	83 ± 2	136 ± 8	32 ± 7	223 ± 17	429 ± 9
M11	34 ± 5	9.3 ± 0.3	197 ± 7	5178 ± 266	1273 ± 380	678 ± 33	674 ± 46
M12	24 ± 6	4.0 ± 0.2	92 ± 2	378 ± 8	29.1 ± 1.2	370 ± 16	469 ± 8
M13	36 ± 2	4.7 ± 0.9	88 ± 4	216 ± 5	33 ± 10	383 ± 10	461 ± 72
B1	28 ± 3	2.0 ± 0.3	66 ± 7	92 ± 3	26 ± 2	65 ± 4	190 ± 6
B2	26 ± 2	1.2 ± 0.2	80 ± 5	101 ± 6	35 ± 2	47 ± 3	164 ± 8
B3	24 ± 4	3.1 ± 0.4	54 ± 3	87 ± 5	20 ± 3	58 ± 5	175 ± 9

Los valores de Cd resultan relativamente homogéneos ($\approx 4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) a lo largo de la zona muestreada, aunque los niveles son superiores a los presentes en otros estudios realizados sobre sedimentos depositados en autopistas.²⁵ Al igual que en el resto de los elementos estudiados, se observa un incremento de la concentración de este elemento en las muestras en torno a la zona de Sant Quirze del

Vallés, donde se alcanza la máxima concentración ($9.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), la cual dobla los valores iniciales y finales. Estos valores relativamente homogéneos, son significativamente superiores ($p=0,004$) a los observados en las muestras de nivel de fondo del terreno, doblando prácticamente las cantidades observadas en dichas muestras.

En el caso del Cr, las concentraciones varían entre $60 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, valores semejantes a los obtenidos en la mayoría de las muestras de nivel de fondo, y los $209 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, originándose un incremento de la concentración en la zona central del estudio, la cual no sólo dobla las concentraciones iniciales y finales, sino que incluso las triplica alcanzando los citados $209 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. No obstante, no existen diferencias significativas entre las muestras de sedimentos y las de nivel de fondo ($p=0,051$). Para este elemento, el número de estudios para este tipo de matriz medioambiental es bastante limitado, sin embargo, podemos comparar los valores obtenidos con los correspondientes a los depositados sobre las calles de ciudades como Marie en Canadá, encontrando que en el caso de la C-58, las cantidades de Cr doblan las observadas en Marie.²⁶

Cu y Ni presentan la misma tendencia a incrementar las concentraciones en la zona central del estudio, siendo incluso más acusada en este caso, ya que determinados puntos de muestreo claramente podrían considerarse como puntos anómalos, dada su clara diferencia con respecto al resto de concentraciones. Concretamente, valores de 5.178 y $1.273 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ son obtenidos para Cu y Ni respectivamente en el punto M11. En este caso, dichos valores deberían justificarse como consecuencia de posibles accidentes en las cercanías del punto de muestreo, dada la anormalidad que representa con respecto a unas concentraciones en cierto modo homogéneas, con valores dentro del intervalo de 83 a $377 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ y 20 a $47 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ para Cu y Ni respectivamente, exceptuando la muestra M6. En esta muestra también podrían considerarse nuevamente contribuciones como consecuencia de accidentes adicionales. Los valores inferiores del rango de concentración obtenido para estos elementos son semejantes a los obtenidos en las muestras de nivel de fondo, lo que para estas muestras indicaría una aportación antropogénica mínima. Esto se confirma al observar los resultados de los test estadísticos, los cuales indican que no existen diferencias significativas entre las muestras de sedimentos y las de nivel de fondo tanto para Cu ($p=0,051$) como para Ni ($p=0,201$). Realizando una comparación con un estudio de la contaminación de suelos de parques de la ciudad de Sevilla,²⁷ supuestamente contaminados debido a causas antropogénicas asociadas al tráfico, sólo el contenido pseudototal de Ni es comparable, mientras, los valores de Cu son ostentosamente superiores. En este

sentido, las diferencias habría que asociarlas a la diferente densidad de tráfico y la distancia de los puntos de muestreo con respecto a la vía circulatoria.

En el caso de la distribución de Pb, la concentración extremadamente alta no se concentra en un único punto sino que existe una tendencia más normal de incremento y reducción de la concentración en torno a la zona de Sant Quirze del Vallés (M3-M11). En cualquier caso, los valores obtenidos son significativamente superiores ($p=0,004$) a los valores de las muestras de nivel de fondo, indicando la consiguiente aportación antropogénica. Dichas concentraciones deberían atribuirse a un periodo prolongado de congestión continua del tránsito durante más de un año, como consecuencia de la actuación urbanística para la adecuación de nuevas salidas y entradas de la autopista para los municipios de Sant Quirze del Valles y Sabadell. Dichas actuaciones se encuentran recogidas en los respectivos planes de ordenación urbanística de 2002-2003.

Finalmente, la distribución de Zn resulta algo más anormal que la del resto, pero de igual modo sugiere un aporte antropogénico al ser significativamente superiores ($p=0,004$) los valores pseudototales de los sedimentos ($568 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) con respecto a los de las muestras de nivel de fondo ($176 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). De igual modo, las concentraciones más elevadas se siguen observando en las muestras de la zona central. Sin embargo, en el punto inicial de muestreo, se observa un nivel anormalmente elevado de Zn, $915 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, lo que podría atribuirse a restos de degradación de neumático o contaminación difusa procedente del polígono industrial en las cercanías de la salida de Viladecavalls. En cualquier caso, los valores promedio obtenidos de contaminación de Zn, en comparación con otros estudios de suelos y vegetación adyacentes de otra autopista española, denotan en nuestro caso un nivel de contaminación superior.²⁸

En cuanto a la composición mineral de los sedimentos, esta se determinó empleando la fluorescencia de rayos X. Tanto el tratamiento y preparación de las muestras como los parámetros instrumentales empleados se encuentran descritos en el apartado 2.4.1.3. Los componentes mayoritarios en la fase inorgánica de los sedimentos depositados en la calzada de la C-58, así como las muestras de nivel de fondo, se presentan en la Tabla 5.6. A partir de estos datos expuestos puede apreciarse el predominio de los óxidos de silicio (30.1–46.2 %, media 39.6 %) y calcio (20.2-29.4 %, media 24.3) sobre los de aluminio (8.7-20.4 %, media 12.3%) y hierro (4.7-7.0 %, media 6.0 %).

Tabla 5.6. Componentes mayoritarios de los sedimentos depositados junto a la calzada de la autopista C-58, así como las muestras de nivel de fondo, expresados con respecto al % de materia seca. n=2.

Muestra	Componentes mayoritarios (%)									
	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO
M1	41.6 ± 0.3	20.20 ± 0.14	12.50 ± 0.07	6.49 ± 0.02	1.94 ± 0.02	1.66 ± 0.03	0.91 ± 0.02	0.371 ± 0.002	0.081 ± 0.006	0.052 ± 0.002
M2	41.9 ± 0.4	22.73 ± 0.03	11.45 ± 0.10	6.34 ± 0.02	1.73 ± 0.02	1.82 ± 0.03	0.92 ± 0.02	0.341 ± 0.002	0.079 ± 0.002	0.052 ± 0.002
M3	41.69 ± 0.05	22.05 ± 0.02	19.59 ± 0.03	6.99 ± 0.02	1.73 ± 0.02	1.72 ± 0.02	0.881 ± 0.004	0.360 ± 0.002	0.078 ± 0.005	0.051 ± 0.002
M4	45.79 ± 0.17	20.79 ± 0.17	20.40 ± 0.03	5.37 ± 0.02	1.94 ± 0.02	1.46 ± 0.02	1.108 ± 0.009	0.324 ± 0.002	0.069 ± 0.002	0.045 ± 0.002
M5	41.5 ± 0.3	26.87 ± 0.06	17.42 ± 0.05	4.66 ± 0.02	1.56 ± 0.02	1.80 ± 0.02	0.834 ± 0.011	0.305 ± 0.002	0.054 ± 0.002	0.040 ± 0.003
M6	37.9 ± 0.4	26.73 ± 0.15	9.79 ± 0.02	5.80 ± 0.02	1.50 ± 0.02	1.87 ± 0.05	0.858 ± 0.012	0.301 ± 0.002	0.070 ± 0.003	0.051 ± 0.002
M7	35.4 ± 0.3	24.3 ± 0.3	8.71 ± 0.09	6.31 ± 0.02	1.70 ± 0.02	2.11 ± 0.03	0.838 ± 0.018	0.335 ± 0.002	0.086 ± 0.003	0.048 ± 0.003
M8	33.37 ± 0.15	27.6 ± 0.6	10.88 ± 0.08	6.13 ± 0.05	1.66 ± 0.02	1.78 ± 0.05	0.866 ± 0.016	0.337 ± 0.002	0.059 ± 0.008	0.047 ± 0.002
M9	30.15 ± 0.11	29.39 ± 0.07	9.61 ± 0.04	4.80 ± 0.02	1.48 ± 0.02	1.52 ± 0.03	0.907 ± 0.009	0.458 ± 0.002	0.078 ± 0.003	0.052 ± 0.002
M10	46.22 ± 0.04	21.24 ± 0.02	10.15 ± 0.02	6.09 ± 0.02	1.92 ± 0.02	1.47 ± 0.02	1.026 ± 0.005	0.293 ± 0.002	0.068 ± 0.002	0.049 ± 0.002
M11	42.10 ± 0.14	21.38 ± 0.04	11.93 ± 0.02	6.75 ± 0.02	1.71 ± 0.02	1.97 ± 0.02	0.854 ± 0.005	0.344 ± 0.002	0.061 ± 0.005	0.049 ± 0.002
M12	38.0 ± 0.3	28.65 ± 0.02	8.43 ± 0.07	5.80 ± 0.02	1.39 ± 0.02	2.11 ± 0.02	0.907 ± 0.013	0.292 ± 0.002	0.060 ± 0.004	0.045 ± 0.002
M13	39.8 ± 0.2	24.3 ± 0.4	10.98 ± 0.02	6.38 ± 0.02	1.56 ± 0.02	2.19 ± 0.04	0.840 ± 0.012	0.298 ± 0.002	0.060 ± 0.002	0.051 ± 0.002
B1	38.7 ± 0.3	21.63 ± 0.15	7.51 ± 0.04	5.34 ± 0.03	1.52 ± 0.02	1.71 ± 0.03	0.950 ± 0.015	0.320 ± 0.002	0.050 ± 0.004	0.045 ± 0.003
B2	36.3 ± 0.2	19.17 ± 0.16	7.17 ± 0.03	5.48 ± 0.05	1.62 ± 0.02	1.70 ± 0.02	0.902 ± 0.019	0.301 ± 0.003	0.046 ± 0.003	0.042 ± 0.004
B3	34.3 ± 0.4	19.90 ± 0.15	6.83 ± 0.03	5.67 ± 0.07	1.43 ± 0.02	1.91 ± 0.03	0.751 ± 0.025	0.274 ± 0.002	0.063 ± 0.007	0.050 ± 0.002

También se determinaron otra serie de componentes como K_2O (1.39-1.94 %, media 1.68 %), MgO (1.46-2.19%, media 1.81 %) Na_2O (0.83-1.11%, media 0.90 %), TiO_2 (0.29-0.46%. media 0.34%), P_2O_5 (0.05-0.09%, media 0.07%), o MnO (0.04-0.05 %, media 0.05). Dado que en ningún caso el intervalo de confianza en los distintos puntos de muestreo no supera el valor medio obtenido, es de esperar que no existan diferencias significativas en la concentración de los componentes mayoritarios a lo largo de los sedimentos depositados en la autopista y por lo tanto, la composición puede reflejar los niveles de origen de los distintos elementos en los sedimentos. Al compararse los datos de las muestras de nivel de fondo y los sedimentos, únicamente se aprecian diferencias significativas para los contenidos de CaO , siendo superiores en el caso de los sedimentos ($p=0,019$), lo que se atribuye a las características del material de relleno empleado en la construcción de la autopista. Los datos obtenidos pueden servir para con posterioridad, entender las asociaciones derivadas de los patrones de fraccionamiento, en especial, la distribución mayoritaria de elementos en las fracciones menos lábiles, como por ejemplo, la fracción residual.

5.3.2.1. UN BALANCE DE MASAS TENTATIVO

Es posible estimar un balance de masas acerca de la cantidad de Zn acumulada en los sedimentos procedente de la degradación de los neumáticos a lo largo de la C-58, teniendo en cuenta factores como la densidad de tráfico, el % de ZnO presente en los neumáticos dependiendo del fabricante, la velocidad de degradación de los neumáticos, o el tipo de vehículo. En este sentido, considerando que la composición de los neumáticos oscila entre 0.4-2.9 % de ZnO ¹⁶ y que un 80% de este es Zn, una velocidad de degradación del neumático de $0.016 \text{ g} \cdot \text{km}^{-1}$ (considerándola homogénea en los cuatro neumáticos del vehículo), y suponiendo que la densidad de tráfico expresada en la Figura 5.2, fuese únicamente debida a automóviles, puede efectuarse un balance de masas cuyos resultados se expresan en la Tabla 5.7. Dichos resultados son elocuentes acerca de las cantidades de Zn que pueden llegar a acumularse en los sedimentos. Por otra parte, puede vislumbrarse que no son necesarios periodos prolongados de tiempo seco como para que se acumulen cantidades importantes de este metal contaminante a niveles nocivos que exijan la actuación pertinente.

Tabla 5.7. Balance de masas relacionado con el aporte de Zn a los sedimentos de la C-58 considerando la degradación de los neumáticos.

Tramo	$\mu\text{g Zn} \cdot \text{vehículo}^{-1} \cdot \text{km}^{-1}$	Densidad (vehículos día ⁻¹)	$\text{g Zn km}^{-1} \cdot \text{día}^{-1}$
Viladecavalls-Terrassa		$50.000 < X < 80.000$	$10-75 < X < 17-121$
Terrassa-Cerdanyola	208-1508 ^a	$80.000 < X < 100.000$	$17-121 < X < 21-151$
Cerdanyola-Barcelona		$100.000 < X$	$21-151 < X$

^a Dependiendo de la composición

Análogamente, podría considerarse la proporción de Pb aportada por las emisiones de los vehículos a los sedimentos. Para ello, sería necesario considerar la concentración máxima permitida²⁹ de Pb en las gasolinas de $0.15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, el porcentaje del parque automovilístico que consume gasolina (actualmente en España es del 50% aproximadamente), el flujo de vehículos proporcionado en la Figura 5.2, un consumo medio de $0.09 \text{ L} \cdot \text{km}^{-1}$ y una deposición de sólo un 10% del Pb emitido por los automóviles.³⁰

Con estos datos, es posible estimar aproximadamente los $\text{mg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{día}^{-1}$ que pueden llegar a acumularse en los sedimentos y observar que no es necesario un periodo prolongado de tiempo como para que se acumulen grandes cantidades de Pb en los sedimentos. Es más, considerando las situaciones de congestión³¹ anteriormente citadas y el periodo de sequía precedente a la toma de muestras, es entendible el grado de contaminación que presentan dichas muestras. Por otra parte, teniendo en cuenta que se ha estipulado un tiempo de residencia de Pb en suelos contaminados superior a 100 años,³² el impacto medioambiental asociado es de elevada importancia.

Tabla 5.8. Balance de masas relacionado con el aporte de Pb a los sedimentos de la C-58 considerando las emisiones producidas por los vehículos que consumen gasolina.

Tramo	$\text{mg Pb} \cdot \text{vehículo}^{-1} \cdot \text{km}^{-1}$	Densidad (vehículos/día)	$\text{mg Pb} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{día}^{-1}$
Viladecavalls-Terrassa		$50.000 < X < 80.000$	$33.7 < X < 54$
Terrassa-Cerdanyola	1.35	$80.000 < X < 100.000$	$54 < X < 67.5$
Cerdanyola-Barcelona		$100.000 < X$	$67.5 < X$

5.3.2.2. VALORES MEDIOAMBIENTALES GUÍA

De todos modos, es necesario efectuar una comparación con los valores legislativos existentes para evaluar el grado de contaminación de la zona estudiada. Empleando los valores objetivo e intervención de la legislación holandesa para muestras de suelos contaminados, es posible evaluar dicho grado, distinguiendo entre tres tipos de muestras dependiendo del valor de concentración de los contaminantes con respecto a los valores límite.

De este modo se catalogará como ECG (Environmental Concentration Guideline Value) de tipo a, casos en los que la concentración de los contaminantes sea inferior al valor objetivo, de tipo b, en caso que la concentración se encuentre entre el valor objetivo y el de intervención y de tipo c cuando la concentración supere el valor de intervención. Esta clasificación se efectúa sobre las muestras de sedimentos de la C-58, mostrándose en la Tabla 5.9 la información pertinente.

Con los datos de dicha tabla, es posible observar que Cr y Ni son los elementos con un impacto más reducido, dado que los valores ECG para la mayor parte de la población, es decir, un 75 y 50 % de los datos respectivamente, se encuentran por debajo del valor objetivo. El resto de elementos, sin embargo, presenta una mayor contribución antropogénica, dentro de los cuales el Cd, es el menos favorecido por el aporte humano, presentando valores de ECG entre los valores de intervención y objetivo.

Dentro de los elementos antropogénicamente favorecidos, cabe destacar Cu y Pb, los cuales presentan respectivamente un 50% y 25 % de los valores de ECG por encima de los valores de intervención, lo cual denota una necesidad de actuación inmediata. El otro elemento considerado, Zn, presenta una distribución más homogénea con valores inferiores al de intervención para el 75% de los datos, pero siempre indicando una aportación antropogénica moderada. No obstante, es destacable por otra parte, el hecho de que los niveles medios de concentración observados para Cd, Cu y Zn, en las muestras de nivel de fondo, supere el nivel objetivo de la legislación holandesa, mientras que los otros elementos considerados, Cr, Ni y Pb no los superan. Esto implica que posiblemente, existan otras fuentes antropogénicas contribuyentes a la contaminación de dichas muestras distintas a las del tráfico rodado, a pesar de que las muestras fueran seleccionadas como representativas de una aportación antropogénica asociada al tráfico mínima, dada la distancia del punto de muestreo con respecto a la calzada y otras fuentes de contaminación como plantas industriales. Por consiguiente, tanto la contaminación difusa, como el envejecimiento de las muestras o sus características litogénicas, pueden ser responsables de los valores observados.

De forma gráfica, el contenido de la Tabla 5.9 puede resumirse considerando la normalización de los datos obtenidos con respecto al valor objetivo de la legislación holandesa, tal y como se expresa en las Figura 5.4 y Figura 5.5, diferenciando entre elementos no favorecidos (Cr y Ni) y los favorecidos antropogénicamente (Cd, Cu, Pb y Zn).

Tabla 5.9. Sumario estadístico del contenido pseudototal, valores de los CERs, valores guía de concentración (ECG) y el número de muestras por clase de CER para Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn en 13 muestras de sedimentos depositados en la autopista C-58.

	Objetivo (mg kg ⁻¹)	Intervención (mg kg ⁻¹)					P ₂₅				P ₅₀				P ₇₅				Max			
		mg kg ⁻¹	CER	ECG	CER < 2		mg kg ⁻¹	CER	ECG	2 < CER < 5	mg kg ⁻¹	CER	ECG	5 < CER < 20	mg kg ⁻¹	CER	ECG	20 < CER < 40	mg kg ⁻¹	CER	ECG	40 < CER
Cd	0.8	12	3.42	0.7	b	8	4.15	1.35	b	5	4.46	1.77	b	0	4.68	2.34	b	0	9.3	3.4	b	0
Cr	100	380	60	0.37	a	12	71	0.84	a	1	88	1.15	a	0	117	1.48	b	0	208	2.24	b	0
Cu	36	190	83	0.37	b	7	135	0.96	b	4	216	1.64	c	1	312	2.25	c	0	5178	42	c	1
Ni	35	210	21	0.27	a	11	32	0.87	a	0	36	1.16	b	1	38	1.25	b	1	1273	65	c	0
Pb	85	350	179	1.12	b	2	231	3.08	b	6	283	4.13	b	5	407	6.62	b	0	1082	9.06	c	0
Zn	140	720	218	0.61	b	3	461	2.01	b	10	542	2.55	b	0	674	2.89	b	0	966	4.84	c	0

Valores ECG: (a) < NO, inferior al Nivel Objetivo; NO < (b) < NI, Entre lo Niveles Objetivo e Intervención; (c) > NI, Por encima del Nivel de Intervención
P₂₅, P₅₀, P₇₅ representan el 25, 50 y 75 percentil de la distribución de los datos.

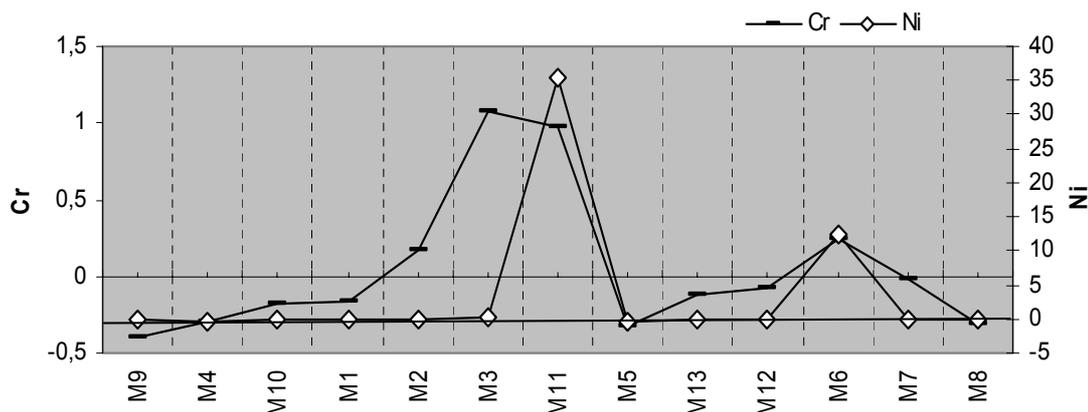


Figura 5.4. Valores de concentración pseudototal de Cd, Cr y Ni, normalizados con respecto al valor objetivo de la legislación holandesa para las muestras de la autopista C-58 ordenadas en función del punto de muestreo desde Viladecavalls (M9) hasta Barcelona (M8).

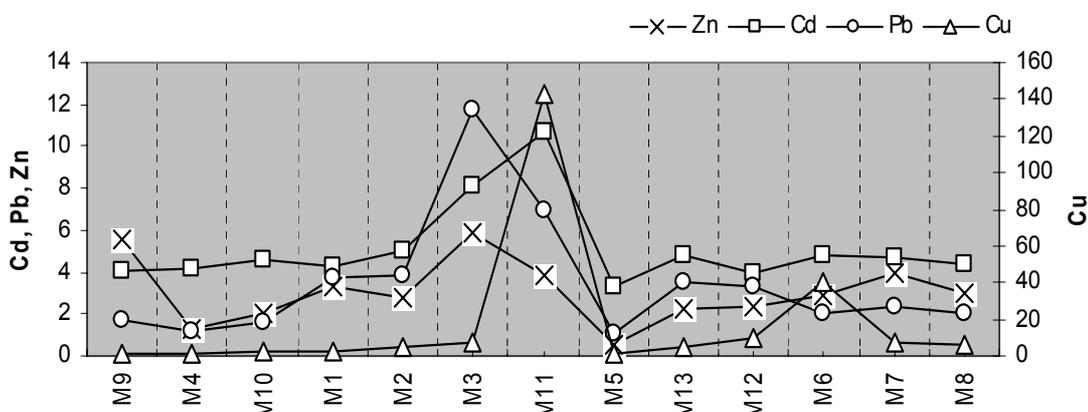


Figura 5.5. Valores de concentración pseudototal de Cu, Pb y Zn, normalizados con respecto al valor objetivo de la legislación holandesa para las muestras de la autopista C-58 ordenadas en función del punto de muestreo desde Viladecavalls (M9) hasta Barcelona (M8).

5.3.2.3. FACTORES DE ENRIQUECIMIENTO (CONCENTRATION ENRICHMENT RATIO, CER)

El empleo de los ECGs para evaluar el impacto de los contaminantes se encuentra limitado por la utilización de las concentraciones totales o pseudototales de los metales, sin tener en cuenta que dichos valores pueden variar dependiendo de las diferencias existentes entre los sustratos geológicos o el tamaño de partícula. En el caso de la variabilidad geoquímica, la normalización a través de un elemento de carácter litogénico que no haya sido afectado por aportes antropogénicos puede soslayar dicha variabilidad. La utilización de muestras con un tamaño de partícula controlado ($<100 \mu\text{m}$) solventa el otro problema. Con anterioridad se han empleado toda una serie de elementos con carácter litogénico como Al,³³ Fe,³⁴ Li,³⁵ Mn,³⁶ Sc³⁷ o Ti,³⁸ a fin de llevar a cabo la normalización generando lo que se conoce como factores de enriquecimiento. De dichos elementos, en el presente estudio se empleará el Al, ya que es el elemento mayoritario que se puede medir con más exactitud y precisión y

además es uno de los elementos que con más frecuencia es empleado,³⁹ obteniendo un indicador del grado de contaminación ambiental más representativo que el obtenido a partir de los valores ECG.⁴⁰

La evaluación de los factores de enriquecimiento se obtiene tal y como se expresa en la Ecuación 5.1. Para la determinación de dichos factores, se emplean los valores obtenidos en muestras tanto contaminadas como de nivel de fondo del terreno.¹² La principal suposición de la estimación de este parámetro es que la contribución antropogénica del elemento normalizador se supone relativamente reducida con respecto a la concentración de origen natural.^{41,42}

$$CER_n = \frac{\left[\frac{C_n RDS}{C_{Al} RDS} \right]}{\left[\frac{C_n Background}{C_{Al} Background} \right]} \quad \text{Ecuación 5.1}$$

En dicha ecuación, $C_n RDS$ (*Road-Deposited Sediment*) y $C_n Background$ (*Nivel de fondo*) representan la concentración de cualquier elemento en las muestras de sedimentos depositados en la autopista y en las muestras de nivel de fondo, mientras $C_{Al} RDS$ y $C_{Al} Background$ representan la concentración de Al en las muestras de sedimentos y en las de nivel de fondo. Los valores obtenidos permiten efectuar una clasificación de las muestras dependiendo del valor del factor de enriquecimiento obtenido tal y como se observa en la Tabla 5.10. A partir de los datos de la Tabla 5.9, al igual que con los valores ECG, es posible apreciar el valor añadido que proporcionan los CERs, evaluando de este modo el número de muestras con CER igual o inferior al expresado para cada categoría de las muestras. En dicha tabla, se expresan las muestras organizadas de forma estadística tras evaluar su distribución normal expresada en forma de rango percentil.

Tabla 5.10. Significado de los valores de los factores de enriquecimiento.

Clase	Valor CER	Nivel contaminación
I	$X < 2$	Mínimamente favorecido antropogénicamente
II	$2 < X < 5$	Enriquecimiento antropogénico moderado
III	$5 < X < 20$	Aportación antropogénica significativa
IV	$20 < X < 40$	Fuerte aportación antropogénica
V	$40 < X$	Carga antropogénica extrema

De dichos datos, es posible observar que claramente se diferencian elementos de carácter litogénico, o con un aporte antropogénico más bien reducido como el Cr y el Ni, mientras que otros elementos como Cd, Cu, Pb y Zn si muestran cierta aportación antropogénica. Es más, los valores máximos de los

CERs para Cr y Ni no sobrepasan el 10% de la población de datos, es decir 12 y 11 muestras respectivamente, presentan valores de CER inferiores a 2, lo que indica un grado de aporte antropogénico mínimo, exceptuando las dos muestras anteriormente destacadas para el caso del Ni, es decir M11 y M6, las cuales son clasificadas como con una aportación fuerte y significativa correspondientemente.

Los otros elementos, Cd, Cu, Pb y Zn, representan una mayor contribución antropogénica, dado el mayor porcentaje de muestras que presentan valores de CER > 2. Para el Cd, las muestras se encuentran distribuidas de manera relativamente equitativa entre las dos primeras categorías, 8 y 5 muestras respectivamente, sugiriendo un leve aporte antropogénico. De igual modo sucede para Cu, apareciendo clasificadas en las dos primeras clases 7 y 4 muestras, pero en este caso hay que destacar las mismas muestras que para Ni, con la diferencia de que la muestra clasificada con un aporte fuerte, M11, en este caso presenta un contribución antropogénica extrema.

Especialmente reseñable es el carácter del Pb, con un claro aporte antropogénico, a pesar de que la principal fuente contaminante, la gasolina con plomo, fuera desestimada hace varios años. No obstante, la antigüedad del parque automovilístico español y la acumulación de este elemento en el medio ambiente, pueden ser suficiente como para entender que 11 de las 13 muestras evaluadas presenten valores de CER entre 2 y 20, denotando una aportación antropogénica entre moderada y significativa.

Finalmente, en el caso del Zn, evaluando conjuntamente los valores ECG y los CERs, los datos parecen indicar que la degradación de los neumáticos y de las barreras protectoras de la autopista, las principales fuentes contribuyentes de Zn, se produce de forma homogénea a lo largo del área estudiada, de forma que el aporte antropogénico resulta principalmente moderado, más que leve, al obtenerse 10 muestras de las 13 estudiadas con valores de CER oscilantes entre 2 y 5.

Estos valores de CER pueden ser comparados con los de otros elementos presentes en las mismas muestras de sedimentos contaminados. De este modo, en la Figura 5.6, se puede observar que promediando los valores de los CERs obtenidos para las 13 muestras estudiadas, claramente Pb y Cu son los elementos con un mayor aporte antropogénico aunque valores como los del Sb son también reseñables. En el caso del Sb, el valor obtenido podría ser atribuible a la rotura de los sistemas hidráulicos de frenado en los que este elemento se encuentra incorporado en concentraciones del 1-

4%.⁴³ No obstante, la relación Sb/Pb empleada para identificar fuentes contaminantes distintas de los sistemas de escape de los automóviles, contradicen dicha hipótesis al obtenerse valores concordantes con otros estudios en los que el Sb, procede fundamentalmente de dichas emisiones de escape.⁴⁴

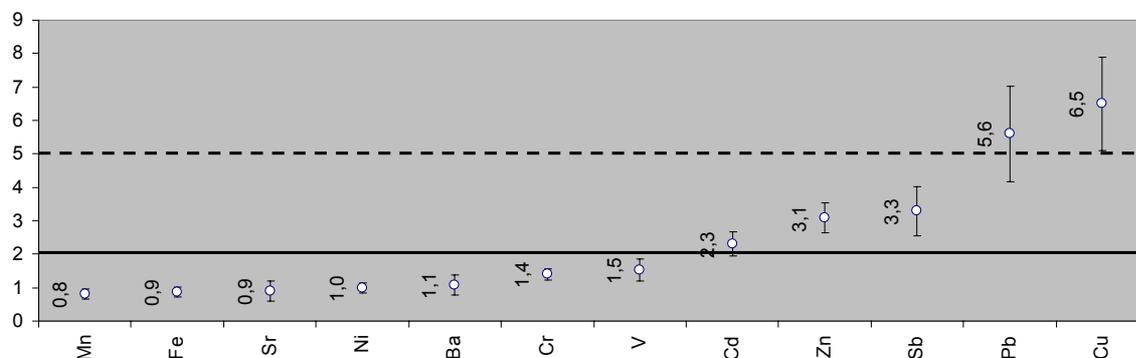


Figura 5.6. Factores de enriquecimiento para diferentes elementos estimados en el análisis del contenido pseudototal de las muestras de sedimento de la autopista C-58.

Revisando la bibliografía,^{12,45-47} estudios semejantes pero sobre matrices de suelos cercanos a infraestructuras de este tipo, presentan unos valores de CER en los que la ordenación promedio de la aportación antropogénica para los elementos estudiados vendría dada por la serie $Pb > Zn > Cu$. Dicha ordenación diferiría de la observada inicialmente para las muestras de la C-58. No obstante, considerando el extremado aporte de las muestras M6 y M11 y teniendo en cuenta la distribución homogénea de la contaminación de Zn en las muestras, dicha ordenación también se insinúa en la autopista C-58. De todos modos, la aplicación y la obtención de este tipo de indicadores sigue respondiendo a una estimación de la movilización del contenido pseudototal a pesar de encontrarse normalizado con respecto a un elemento litogénico. Por ello, la evaluación de los factores de enriquecimiento de la fracción lábil podría incluso proporcionar una información más fiable en relación al factor de enriquecimiento movilizable de los elementos contaminantes.⁴⁸ En este sentido, la fraccionación de los metales pesados mediante los SES será de gran ayuda.

5.3.3. FRACCIONAMIENTO DE LOS METALES PESADOS

De la aplicación del SM&T-SES, se obtienen los datos presentados en la Tabla 5.11, en los que los valores de la fracción residual son estimados como la diferencia del contenido pseudototal determinado por digestión, con respecto a la suma del contenido total movilizable, entendido como la suma de las tres fracciones del procedimiento de extracción secuencial. De dichos datos es posible obtener los patrones de fraccionamiento, expresados de la Figura 5.8 a la Figura 5.13, para cada elemento y punto

de muestreo. En estas representaciones se considera la fraccionación con respecto el contenido pseudototal y conjuntamente, su distribución en porcentaje para expresar gráficamente la distribución principal de los elementos pero proporcionada por otra parte para evitar una mala interpretación de los patrones de fraccionamiento normalizados si no se dispone de valores pseudototales.

Tabla 5.11. Contenido de metales en las diferentes fracciones del SES de las muestras de sedimento de la C-58. (mg kg⁻¹). F1) Fracción soluble en ácido. F2) Fracción reducible. F3) Fracción oxidable. F4) Fracción residual.

	Elemento	F1	F2	F3	F4
M1	Al	7.0 ± 0.6	1327 ± 29	4067 ± 92	35895 ± 431
	Cd	0.37 ± 0.07	0.20 ± 0.04	0.26 ± 0.06	3.4 ± 0.6
	Cr	0.64 ± 0.04	9.13 ± 0.08	14.4 ± 0.9	59 ± 3
	Cu	4.9 ± 1.3	63 ± 9	40 ± 7	36 ± 2
	Ni	1.5 ± 0.2	4 ± 2	15.5 ± 0.8	16 ± 2
	Pb	8.1 ± 1.4	228.8 ± 1.0	41 ± 10	129 ± 7
	Zn	76 ± 7	200 ± 24	73 ± 11	256 ± 11
M2	Al	2.1 ± 0.3	1270 ± 77	4018 ± 68	20854 ± 320
	Cd	0.27 ± 0.04	0.49 ± 0.04	0.22 ± 0.03	3.83 ± 0.15
	Cr	0.23 ± 0.11	11.0 ± 1.0	14.0 ± 0.6	91.0 ± 0.9
	Cu	7 ± 2	107 ± 2	57 ± 8	42 ± 2
	Ni	1.5 ± 0.5	4.0 ± 0.5	3.86 ± 0.08	23.4 ± 0.3
	Pb	13 ± 3	276 ± 3	123 ± 3	3.0 ± 1.2
	Zn	76 ± 14	199 ± 31	73 ± 2	187 ± 4
M3	Al	2.2 ± 0.5	1407 ± 12	4128 ± 102	64251 ± 1190
	Cd	0.41 ± 0.06	0.62 ± 0.19	0.12 ± 0.03	6.2 ± 0.5
	Cr	0.07 ± 0.02	9.9 ± 0.6	14.4 ± 0.2	184 ± 6
	Cu	7 ± 2	99 ± 8	33 ± 4	163 ± 3
	Ni	1.7 ± 0.5	5.0 ± 0.2	19.4 ± 1.2	21 ± 2
	Pb	54 ± 8	668.0 ± 0.9	89 ± 17	270 ± 13
	Zn	162 ± 7	338 ± 17	44 ± 6	422 ± 11
M4	Al	7.5 ± 0.3	1630 ± 33	4310 ± 92	67413 ± 1150
	Cd	0.16 ± 0.04	0.030 ± 0.014	0.45 ± 0.02	3.53 ± 0.07
	Cr	0.09 ± 0.02	16.5 ± 1.3	7.8 ± 0.7	46.2 ± 1.1
	Cu	2.0 ± 0.6	56 ± 13	15.5 ± 1.2	24.8 ± 0.5
	Ni	1.5 ± 0.2	1.6 ± 0.2	3.28 ± 0.11	14.4 ± 0.2
	Pb	6.0 ± 0.3	120 ± 24	40.9 ± 1.3	14.0 ± 1.6
	Zn	59 ± 3	90 ± 3	103 ± 5	65 ± 9
M5	Al	0.62 ± 0.05	1189 ± 68	4172 ± 105	47073 ± 57
	Cd	0.14 ± 0.02	0.084 ± 0.014	0.12 ± 0.03	3.1 ± 0.7
	Cr	0.05 ± 0.02	1.05 ± 0.06	7.4 ± 0.8	58 ± 2
	Cu	2.7 ± 1.2	16 ± 4	33 ± 4	43 ± 3
	Ni	0.9 ± 0.2	0.021 ± 0.006	19.4 ± 1.2	2.0 ± 0.6
	Pb	5.8 ± 0.9	76 ± 2	89 ± 2	7.0 ± 0.3
	Zn	42 ± 3	54 ± 3	44 ± 5	78.1 ± 0.9

Tabla 5.11. (Continuación). Contenido de metales en las diferentes fracciones del SES de las muestras de sedimento de la C-58. (mg kg⁻¹). F1) Fracción soluble en ácido. F2) Fracción reducible. F3) Fracción oxidable. F4) Fracción residual.

	Elemento	F1	F2	F3	F4
M6	Al	3.2 ± 0.3	1185 ± 96	4151 ± 117	30933 ± 650
	Cd	0.22 ± 0.03	0.152 ± 0.002	0.23 ± 0.02	4.0 ± 0.7
	Cr	0.05 ± 0.02	1.2 ± 0.2	13 ± 3	110 ± 10
	Cu	7.6 ± 0.6	59 ± 3	98 ± 5	1343 ± 35
	Ni	1.9 ± 0.2	20 ± 4	85 ± 15	364 ± 15
	Pb	8.6 ± 0.4	116 ± 18	116 ± 2	12.1 ± 0.9
	Zn	154.5 ± 0.5	184 ± 9	105 ± 3	97 ± 10
M7	Al	6.7 ± 0.4	1292 ± 52	4239 ± 124	17450 ± 201
	Cd	0.28 ± 0.02	0.24 ± 0.02	0.31 ± 0.02	3.76 ± 0.02
	Cr	0.13 ± 0.07	1.47 ± 0.06	13.8 ± 1.0	82 ± 4
	Cu	7.7 ± 0.7	56.3 ± 1.6	181 ± 11	67 ± 11
	Ni	12.1 ± 0.4	6.0 ± 1.6	13 ± 4	6.1 ± 0.2
	Pb	4.9 ± 1.0	94 ± 15	114 ± 5	70 ± 2
	Zn	216 ± 4	203 ± 6	111 ± 2	170 ± 5
M8	Al	8.9 ± 0.3	1269 ± 64	4262 ± 135	25785 ± 163
	Cd	0.23 ± 0.02	0.174 ± 0.015	0.23 ± 0.04	3.7 ± 0.8
	Cr	0.16 ± 0.03	1.52 ± 0.10	9.26 ± 0.03	58 ± 7
	Cu	9 ± 3	34 ± 5	90 ± 7	121 ± 6
	Ni	1.0 ± 0.2	0.7 ± 0.2	11 ± 3	21 ± 4
	Pb	7 ± 2	71 ± 19	146 ± 9	34 ± 4
	Zn	85 ± 8	112 ± 11	98 ± 4	268 ± 8
M9	Al	2.1 ± 0.4	1231 ± 62	4227 ± 133	22037 ± 163
	Cd	0.24 ± 0.05	0.349 ± 0.010	0.38 ± 0.06	3.05 ± 0.08
	Cr	0.24 ± 0.06	0.34 ± 0.06	7.4 ± 0.8	52 ± 6
	Cu	0.56 ± 0.04	0.60 ± 0.17	37.8 ± 0.4	44 ± 2
	Ni	0.89 ± 0.04	1.71 ± 0.02	11 ± 3	20.3 ± 0.9
	Pb	3.45 ± 0.06	29.0 ± 1.2	103 ± 24	95 ± 3
	Zn	162 ± 15	249 ± 5	220 ± 11	283 ± 12
M10	Al	6.9 ± 0.6	1457 ± 106	4172 ± 85	18828 ± 150
	Cd	0.20 ± 0.02	0.32 ± 0.04	0.22 ± 0.06	3.7 ± 1.2
	Cr	0.26 ± 0.02	10.2 ± 1.0	15.7 ± 0.03	56.6 ± 1.2
	Cu	3.1 ± 0.8	57 ± 6	26.1 ± 0.5	49.6 ± 0.3
	Ni	3.3 ± 1.0	3.6 ± 0.2	7.72 ± 0.03	17.2 ± 0.6
	Pb	4.6 ± 0.6	129 ± 13	43 ± 5	47.0 ± 1.4
	Zn	138 ± 5	159 ± 3	57 ± 8	75 ± 7
M11	Al	1.9 ± 0.2	1140 ± 48	3914 ± 83	28837 ± 1301
	Cd	0.55 ± 0.02	0.76 ± 0.04	0.14 ± 0.06	7.9 ± 0.8
	Cr	0.24 ± 0.05	7.2 ± 1.0	17.0 ± 0.3	176 ± 6
	Cu	5.6 ± 0.9	72 ± 11	104.7 ± 1.8	4996 ± 26
	Ni	1.3 ± 0.6	37 ± 3	257 ± 3	978 ± 37
	Pb	45 ± 14	497 ± 27	109 ± 11	27.0 ± 1.8
	Zn	88 ± 12	377 ± 6	109 ± 2	101 ± 5
M12	Al	1.5 ± 0.2	1261 ± 75	4210 ± 120	18481 ± 581
	Cd	0.24 ± 0.06	0.32 ± 0.02	0.24 ± 0.05	3.17 ± 0.06
	Cr	0.58 ± 0.02	0.78 ± 0.05	13.7 ± 0.6	77.4 ± 1.0
	Cu	35.8 ± 0.3	39 ± 3	119.3 ± 0.3	183.7 ± 1.2
	Ni	1.6 ± 0.2	1.33 ± 0.13	4.40 ± 0.02	21.8 ± 0.9
	Pb	15.03 ± 0.09	131.8 ± 0.9	144 ± 15	79.1 ± 0.4
	Zn	93 ± 8	129 ± 14	84 ± 17	163 ± 3

Tabla 5.11. (Continuación). Contenido de metales en las diferentes fracciones del SES de las muestras de sedimento y muestras de nivel de fondo. (mg·kg⁻¹). F1) Fracción soluble en ácido. F2) Fracción reducible. F3) Fracción oxidable. F4) Fracción residual.

	Elemento	F1	F2	F3	F4
M13	Al	3.0 ± 0.2	1244 ± 110	4118 ± 82	30836 ± 203
	Cd	0.19 ± 0.05	0.236 ± 0.010	0.24 ± 0.03	4.0 ± 0.8
	Cr	0.17 ± 0.04	1.38 ± 0.05	10.3 ± 0.6	76 ± 3
	Cu	8.6 ± 0.6	68 ± 7	63 ± 2	76 ± 4
	Ni	3.0 ± 1.7	5.2 ± 0.2	8.5 ± 1.3	17.1 ± 0.7
	Pb	18 ± 2	202 ± 29	119 ± 13	43 ± 3
	Zn	102 ± 3	112 ± 2	60 ± 5	187 ± 6
B1	Al	2.14 ± 0.08	1699 ± 86	4727 ± 112	21426 ± 465
	Cd	0.16 ± 0.02	0.50 ± 0.04	0.80 ± 0.05	0.52 ± 0.03
	Cr	0.13 ± 0.02	2.01 ± 0.09	5.02 ± 0.3	55.7 ± 1.2
	Cu	1.76 ± 0.08	10.0 ± 0.2	35 ± 2	45.7 ± 1.2
	Ni	1.08 ± 0.11	4.50 ± 0.12	10.0 ± 0.5	10.3 ± 0.4
	Pb	3.5 ± 0.02	24.5 ± 1.2	21.5 ± 0.8	15.5 ± 1.2
	Zn	72 ± 2	76 ± 4	20.0 ± 0.2	22.0 ± 1.2
B2	Al	2.16 ± 0.09	1737 ± 115	4328 ± 74	19475 ± 752
	Cd	0.14 ± 0.02	0.21 ± 0.02	0.41 ± 0.03	0.26 ± 0.03
	Cr	0.049 ± 0.002	2.38 ± 0.12	3.1 ± 0.2	72.5 ± 1.4
	Cu	2.71 ± 0.15	9.9 ± 0.4	37 ± 2	49.3 ± 1.3
	Ni	0.87 ± 0.03	5.76 ± 0.19	12.5 ± 0.7	15.8 ± 0.8
	Pb	4.6 ± 0.3	19.1 ± 0.8	18.2 ± 0.7	5.1 ± 0.8
	Zn	76 ± 3	57 ± 2	19.6 ± 0.8	11.4 ± 0.5
B3	Al	1.92 ± 0.11	1766 ± 96	4342 ± 79	17433 ± 572
	Cd	0.20 ± 0.03	0.62 ± 0.03	1.10 ± 0.06	1.08 ± 0.05
	Cr	0.13 ± 0.02	1.66 ± 0.13	4.0 ± 0.3	49.2 ± 1.3
	Cu	0.54 ± 0.02	10.5 ± 0.5	34.1 ± 1.8	43.9 ± 1.5
	Ni	0.89 ± 0.04	2.87 ± 0.02	6.7 ± 0.3	9.5 ± 0.4
	Pb	4.9 ± 0.3	23.9 ± 0.7	19.4 ± 0.4	9.8 ± 1.4
	Zn	76 ± 2	61 ± 2	19.8 ± 0.6	18.2 ± 0.6

Análogamente a lo descrito en el apartado 4.3.3., mediante la estimación del coeficiente de correlación no-paramétrico de Spearman (r_s),⁴⁹ se evalúan aquellas asociaciones más significativas (deducidas de las observaciones de los patrones de fraccionamiento) entre los metales liberados en las distintas fracciones y los componentes mayoritarios determinados.

5.3.3.1. FRACCIONACIÓN DE Al

La fraccionación de Al se presenta dado que será necesaria para la evaluación posterior de los factores de enriquecimiento y como ejemplo de un elemento de claro carácter litogénico, dada su distribución principalmente residual (76-92%) con un promedio del 84 %. El resto de fracciones, tal y como se observa en la Figura 5.7, pueden considerarse minoritarias, especialmente la fracción soluble, en la que los porcentajes medios no llegan a superar el 0.01%. En el caso de la distribución de Al en la fracción reducible, ésta oscila entre un 2 y un 6%, mientras que en la fracción oxidable dichos porcentajes

abarcan el intervalo 6-18%, con unos valores promedios del 4 y 12% respectivamente. Con respecto a la fraccionación expuesta por las muestras de nivel de fondo, no se aprecian diferencias notables, dados unos porcentajes de distribución en las distintas fracciones similares. Concretamente, se observa una distribución mayoritaria en la fracción residual con un porcentaje promedio del 76%, mientras que en la fracción oxidable y en la fracción reducible, el porcentaje es ligeramente superior al expuesto por las muestras, 17% y 7 % respectivamente. En cuanto a la fracción soluble en ácido, los valores promedios al igual que en las muestras estudiadas resulta ínfimo y no supera el 0.01%.

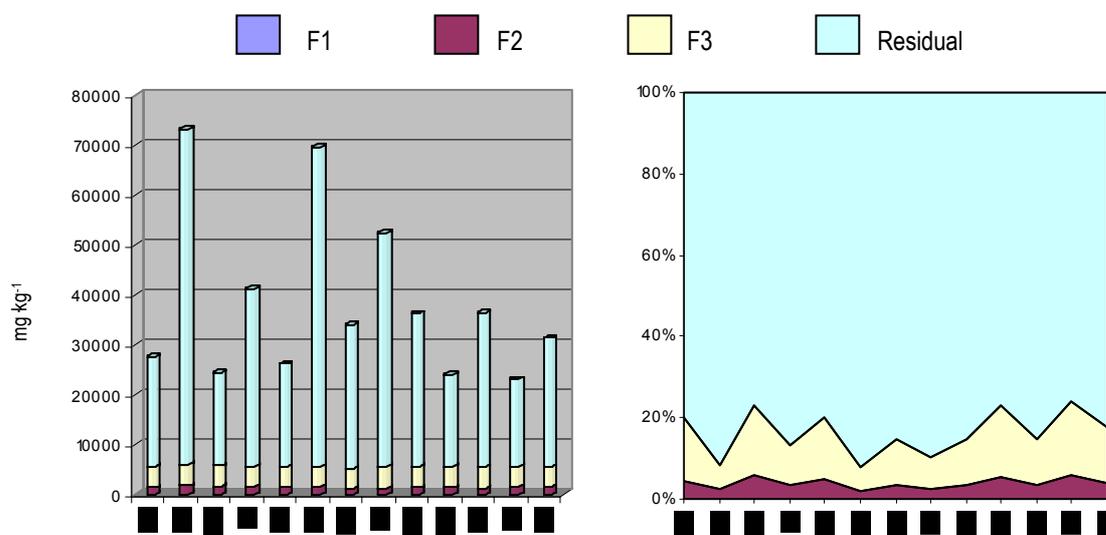


Figura 5.7. Patrón de fraccionamiento de Al para los diferentes puntos de muestreo con respecto al contenido pseudototal (mg kg^{-1}) y expresado en porcentaje de la cantidad total.

5.3.3.2. FRACCIONACIÓN DE Cd

Como puede observarse en la Figura 5.8, la distribución del Cd se caracteriza por ser fundamentalmente residual (76-90%), por lo que los contenidos parecen encontrarse bastante asimilados. Esta observación, por el contrario, se presenta en contradicción con las distribuciones típicas de Cd observadas en diferentes matrices medioambientales, donde aparece como uno de los elementos más disponibles y típicamente asociado a la fracción intercambiable o de los carbonatos.⁵⁰ No obstante, existen estudios en los que se considera que el Cd puede encontrarse en formas no extractables como óxidos o partículas puras de metal ocluidos en óxidos de Al o Fe altamente resistentes que puedan promover una fuerte retención de este elemento sobre la fracción residual.⁵¹ En este caso, dada la correlación significativa ($\alpha=0,05$) con el contenido de Fe_2O_3 ($r_s=0.725$, $p=0,005$), esto puede indicar la oclusión en compuestos cristalinos resistentes a la extracción. En el caso de la

distribución de las muestras de nivel de fondo, la fracción predominante es la oxidable con un porcentaje promedio del 39%, mientras que la distribución resulta equitativa entre las fracciones residual y reducible, 29 y 22%, respectivamente, y minoritaria en la fracción soluble en ácido 10%. En cualquier caso, dichos porcentajes, con respecto a las cantidades pseudototales implican que los valores promedio en las distintas fracciones, no superen el valor objetivo de la legislación holandesa.

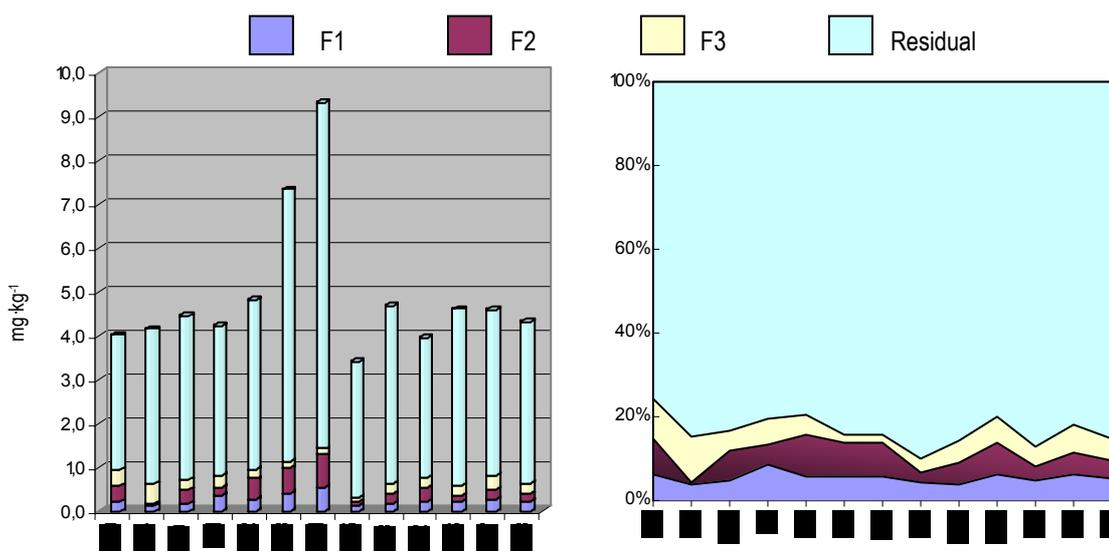


Figura 5.8. Patrón de fraccionamiento de Cd para los diferentes puntos de muestreo con respecto al contenido pseudototal ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) y expresado en porcentaje de la cantidad total.

Retomando la distribución de Cd en las muestras de sedimentos, los contenidos de la fracción soluble en ácido (4-9%), únicamente pueden ser significativos en el caso de la muestra M1 y a pesar de ello, sólo representan un porcentaje inferior al 10% de un contenido pseudototal de $4\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, lo que se encuentra por debajo del valor objetivo de la legislación holandesa. Por otra parte, la movilidad de este elemento en la fracción soluble en ácido al aumentar la acidez del extractante queda demostrada por una anticorrelación significativa ($\alpha=0,05$) de los contenidos movilizados de Cd con el pH ($r_s = -0.758$, $p=0,003$). Las fracciones reducible y oxidable, por otra parte, presentan contenidos semejantes a los observados en la fracción soluble en ácido (0,7-10 y 1-11 % respectivamente). Resulta destacable la correlación significativa ($\alpha=0,05$) de los contenidos de Cd movilizados en F2 y compuestos como Fe_2O_3 y MnO ($r_s=0,577$, $p=0,04$; $r_s=0,566$, $p=0,04$ respectivamente) lo que indicaría la selectividad del reactivo para esta fracción. Teniendo en cuenta estos datos y que la cantidad presente en las fracciones movilizados resulta reducida, por tanto sujetas a procesos de sorción-desorción altamente

probables tras episodios de lluvia, la necesidad de efectuar estudios adicionales acerca de la distribución de este elemento se minimiza.

5.3.3.3. FRACCIONACIÓN DE Cr

La distribución de Cr expresada en la Figura 5.9, presenta claras similitudes con respecto a la de Cd, fundamentalmente en referencia a su carácter principalmente residual (65-89%), mostrando nuevamente una correlación significativa ($\alpha=0,05$) con compuestos como el Fe_2O_3 ($r_s=0,637$, $p=0,02$). La principal diferencia se observa en las muestras del segmento inicial donde la distribución entre fracciones no residuales es más notable que en el caso del Cd, especialmente para la muestra M4. No obstante, el carácter residual del Cr sigue siendo superior al del Cd, reflejando sus características litogénicas y por tanto la inmovilidad medioambiental, dada la práctica inexistencia de un porcentaje movilizable entendible como el contenido de la primera fracción (0.02-0.8 %) y unas cantidades pseudototales superiores.

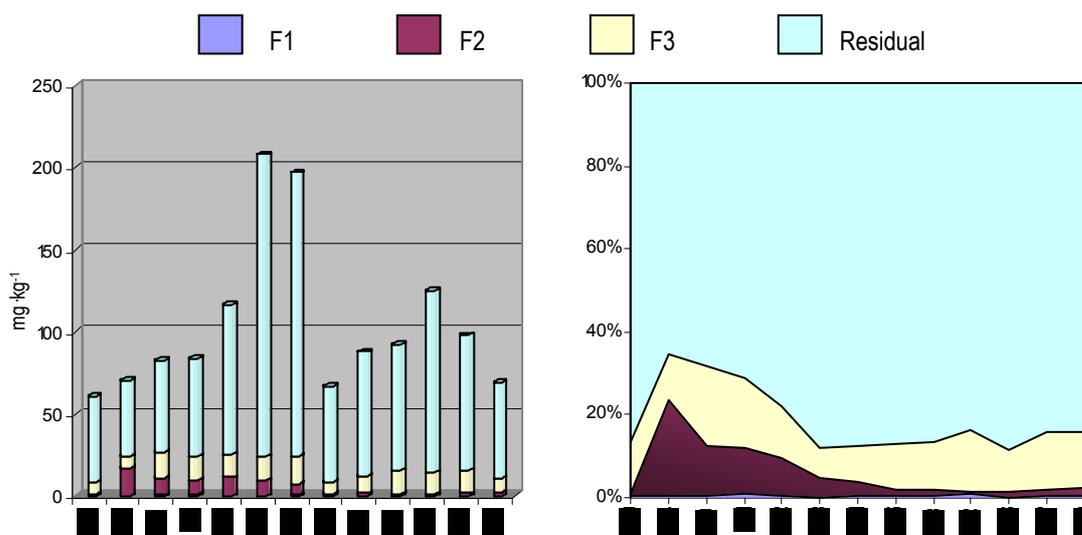


Figura 5.9. Patrón de fraccionamiento de Cr para los diferentes puntos de muestreo con respecto al contenido pseudototal (mg kg^{-1}) y expresado en porcentaje de la cantidad total.

Esta distribución, donde el Cr se asocia fundamentalmente a minerales primarios y secundarios, también es observable en otro tipo de matrices medioambientales sospechosas de ser contaminadas por fuentes antropogénicas asociadas al tráfico, como pueden ser los sedimentos acumulados en las calles con una elevada densidad de tráfico.²⁶ Respecto a las fracciones reducible (0.6-23%) y oxidable (7-19%) los porcentajes son semejantes a los observados para Cd, aunque en este caso sólo se

observa una correlación significativa ($\alpha=0,05$) con los contenidos de Fe_2O_3 ($r_s=0,769$, $p=0,002$) para las cantidades liberadas en la fracción oxidable. En lo referente a las muestras representativas del nivel de fondo, si bien la distribución no es idéntica, los porcentajes observados en la fracción soluble en ácido y en la fracción residual si lo son, mostrando unos valores promedio del 0.2 y 89% respectivamente. Las variaciones se encuentran en la fracción reducible y la fracción oxidable, donde se observan porcentajes de distribución inferiores a los observados en las muestras, 3 y 6 % respectivamente, denotando aún más el carácter claramente litogénico de este elemento y por tanto, que la aportación antropogénica a las muestras estudiadas es muy reducida. Al igual que en el caso del Cd, en ningún caso se superan los valores del nivel objetivo de la legislación holandesa.

5.3.3.4. FRACCIONACIÓN DE Cu

En el caso del Cu, el fraccionamiento cambia radicalmente con respecto al observado para Cd y Cr, tal y como se observa en Figura 5.10. En este caso, es necesario recurrir a la distribución normalizada para entender dichas representaciones, debido a la presencia de una concentración extrema en la muestra M11, que distorsiona los patrones de fraccionamiento para los diferentes puntos de muestreo. De este modo, mientras que las muestras más contaminadas presentan una distribución mayoritariamente residual (89-96%), el resto de muestras presentan una distribución equitativa en las fracciones reducible (10-57%), oxidable (11-58%) y residual (20-54%). En el caso de la fracción reducible, se aprecia una correlación significativa ($\alpha=0,05$) con el contenido de Fe_2O_3 ($r_s=0,819$, $p<0,001$), la cual no es observada en el resto de fracciones. Esto denota por una parte que el extractante sería selectivo con respecto a la fracción reducible en el caso del Cu y por otra parte que este elemento no es ocluido en compuestos resistentes a la extracción como sucede en el caso de Cd y Cr.

La distribución de este elemento en la fracción soluble en ácido (0,1-9%) es poco destacable, aunque el significado de dicha distribución dependerá de los valores pseudototales de las muestras en cuestión. La tendencia observada es un predominio de la fracción reducible en el tramo inicial de M9 a M3, para posteriormente imperar la fracción oxidable y residual en el segmento intermedio y final de M5 a M12 y M7 a M8. Es en estas muestras, teniendo en cuenta la típica asociación de Cu con la materia orgánica, en forma de detritos o recubrimientos de partículas minerales,⁵² donde el contenido liberable en condiciones oxidantes puede ser importante, como por ejemplo, en los primeros momentos de lixiviación tras episodios lluviosos en materiales con un elevado valor de demanda química de oxígeno (COD).⁵⁰ No obstante, teniendo en cuenta los valores de materia orgánica de estas muestras, es poco

probable dicha apreciación. Es más, no se observa una correlación significativa entre los contenidos liberados en la fracción oxidable y el contenido de materia orgánica de las muestras.

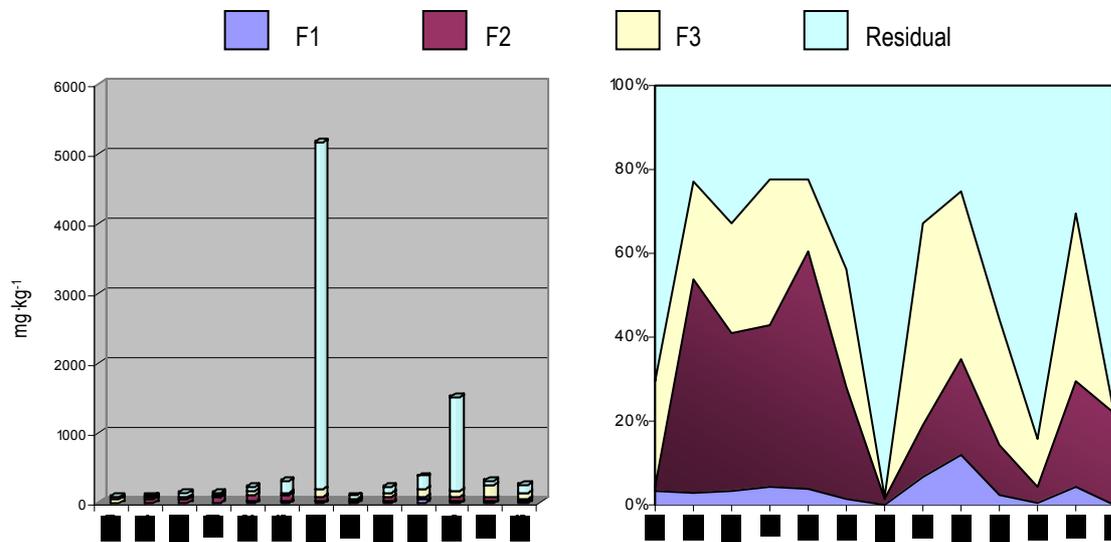


Figura 5.10. Patrón de fraccionamiento de Cu para los diferentes puntos de muestreo con respecto al contenido pseudototal (mg kg^{-1}) y expresado en porcentaje de la cantidad total.

Considerando las muestras de nivel de fondo, la fraccionación de éstas nos indica que existe un cierto enriquecimiento de las fracciones más lábiles en las muestras de sedimentos. Esto es debido a que las muestras de nivel de fondo, presentan una distribución mayoritaria en la fracción residual, 50%. En cuanto a los valores de la fracción oxidable y la fracción reducible, a pesar de encontrarse en el intervalo presentado por las muestras de sedimento, 38% y 11 % respectivamente, éstos muestran que los sedimentos se han enriquecido con respecto a la carga natural del material geológico, lo que induce a considerar el aporte antropogénico como principal fuente. Finalmente, el valor promedio de la fracción soluble en ácido, 2%, inferior a los observados en las muestras de sedimento no indican un enriquecimiento de dicha fracción.

5.3.3.5. FRACCIONACIÓN DE Ni

En el caso del fraccionamiento del Ni sucede un hecho análogo al observado para el Cu con respecto a las muestras más contaminadas, tal y como se observa en la Figura 5.11. Para este elemento se observa un predominio fundamental de la fracción residual (9-77%) y oxidable (12-87%), frente a los porcentajes obtenidos para la fracción reducible (0.1-16%) o la soluble en ácido (0.1-32%). No obstante, resulta destacable la muestra M7, donde el porcentaje presente en la fracción soluble en

ácido es significativo (32%), aunque también es necesario remarcar su reducido contenido pseudototal, lo que implica que la cantidad disponible es bastante limitada, es decir, inferior al valor objetivo de la legislación holandesa.

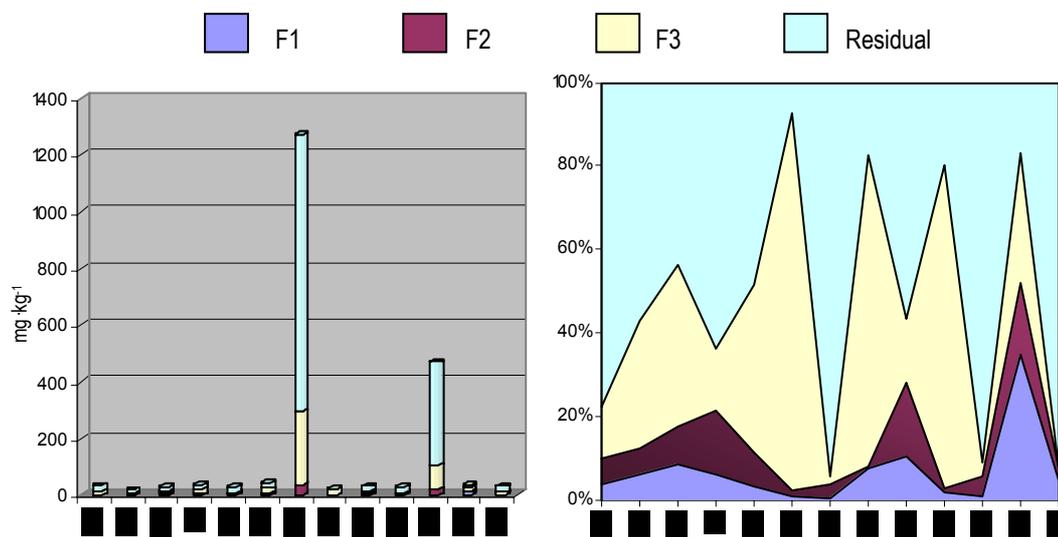


Figura 5.11. Patrón de fraccionamiento de Ni para los diferentes puntos de muestreo con respecto al contenido pseudototal ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) y expresado en porcentaje de la cantidad total.

El níquel es otro elemento que fundamentalmente ha sido asociado a fracciones poco movilizables como la fracción oxidable y la residual, reflejando por tanto una reducida disponibilidad controlada de forma natural mediante los procesos geoquímicos,⁵³ más que una movilidad favorecida antropogénicamente. No obstante, no se observan correlaciones significativas con componentes típicamente residuales como SiO_2 o Al_2O_3 . Únicamente se observa una correlación significativa ($\alpha=0,05$) entre el Fe_2O_3 y los contenidos movilizables de Ni bajo condiciones reductoras ($r_s=0,610$, $p=0,03$), indicando para este elemento la selectividad del reactivo extractante. En cuanto a las muestras de nivel de fondo, la distribución es muy similar en el conjunto, ya que las fracciones oxidables y soluble en ácido muestran porcentajes prácticamente idénticos, lo que indica que no hay un enriquecimiento de dichas fracciones. Las diferencias se aprecian en la fracción reducible, el valor promedio de la cual, 16%, dobla el observado en las muestras de sedimentos. Dicho aumento se debe a la reducción en la distribución residual, 44%, con respecto al valor promedio de las muestras de sedimento, 55%. Esta diferencia es atribuible al diferente contenido de aluminosilicatos (superior en el caso de las muestras de sedimentos) que puede favorecer la distribución preferente de este elemento

sobre la fracción residual. Para estas muestras y de forma similar a lo expuesto para Cd y Cr, no se sobrepasan el valor objetivo de la legislación holandesa, lo que reduce la necesidad de un seguimiento continuado de las emisiones contaminantes de este elemento.

5.3.3.6. FRACCIONACIÓN DE Pb

La distribución de Pb, mostrada en la Figura 5.12, denota un reparto mayoritario en la fracción reducible (13-73%), distribución que con frecuencia es observada en la fraccionación de distintos materiales de origen geológico.⁵⁴ De hecho, existe una correlación significativa ($\alpha=0,05$) elevada de los contenidos de Pb de la fracción reducible y los óxidos de hierro ($r_s=0.802$, $p<0.001$). No obstante, también se observa una correlación significativa ($\alpha=0,05$) con el contenido de SiO_2 ($r_s=0,643$ $p=0,02$), por lo que para Pb no se podría asegurar la selectividad del reactivo extractante con respecto a la fracción reducible al poderse producir un ataque sobre la matriz de silicatos dada la acidez del extractante.⁵⁵ Esta distribución mayoritaria en la fracción reducible, se observa de forma más o menos homogénea a excepción del segmento final, donde la distribución parece ser equitativa entre la fracción oxidable y la reducible. En estas muestras, dicha observación sugeriría cierta interacción con complejos húmicos, dada la importancia de las interacciones de este elemento con la materia orgánica.⁵² No obstante no se aprecian correlaciones significativas entre los contenidos de la fracción oxidable y el contenido de materia orgánica de las muestras de sedimentos. El contenido de la fracción residual (0.7-41%) para este elemento a diferencia de otros, es más reducido, no observándose ninguna correlación significativa. Considerando el contenido de la fracción soluble en ácido, cabría destacar que los contenidos son bastante reducidos (1.5-7%), aunque similares a los observados en las muestras de nivel de fondo, 8% de promedio. Dichos contenidos reducidos se correlacionan significativamente ($\alpha=0,05$) con los contenidos de Fe_2O_3 ($r_s=0,687$, $p=0,009$) lo que indicaría una falta de selectividad del ácido acético y por tanto un cierto ataque sobre la fracción reducible.

Por otra parte, a pesar de referirse a contenidos pseudototales elevados, los contenidos movilizables en F1 no sobrepasan el valor objetivo de la legislación holandesa, lo que implicaría estudios adicionales en caso de que dichos valores objetivos fueran establecidos como límites de contenidos movilizables. Dichos estudios si que son requeridos si se considera la cantidad liberable de este elemento que pueden conducir a la degradación de la fracción reducible, ya que a excepción de M5, M8 y M9, el resto de muestras supera los valores objetivo, e incluso intervención, de la legislación holandesa (94-668 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$).

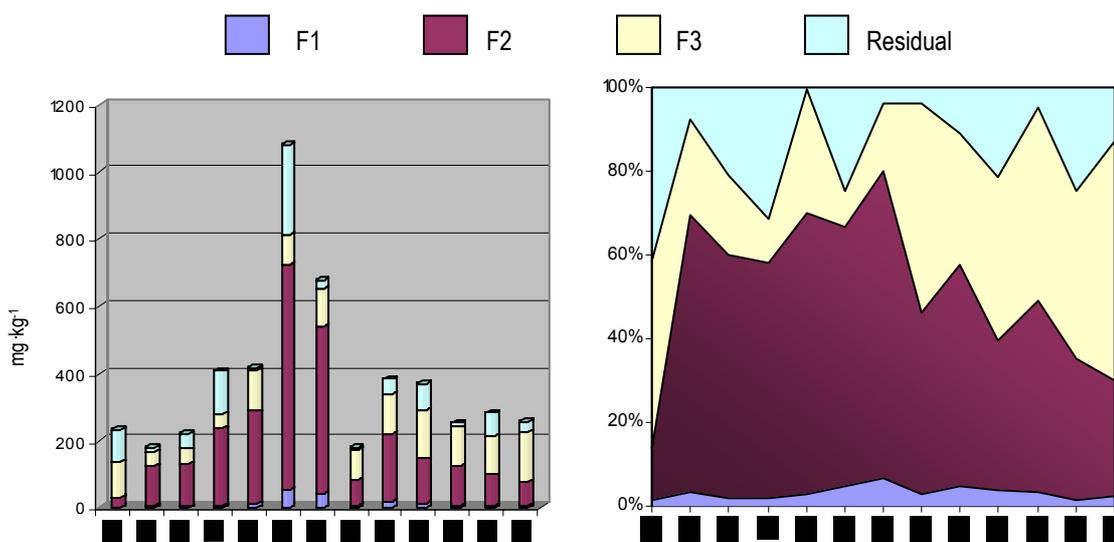


Figura 5.12. Patrón de fraccionamiento de Pb para los diferentes puntos de muestreo con respecto al contenido pseudototal (mg kg^{-1}) y expresado en porcentaje de la cantidad total.

De igual modo, en las muestras de nivel de fondo, a pesar de que la distribución en la fracción reducible presente un porcentaje promedio inferior al de las muestras de sedimento, 39%, sigue siendo la fracción mayoritaria. La diferencia más clara en las muestras de nivel de fondo, es la reducción de la distribución en la fracción oxidable, 17%, acaeciendo la segunda fracción en orden de importancia, la fracción residual, 36%. En cualquier caso y al igual que para otros elementos, los porcentajes de la distribución corresponden a unos valores promedios que en ninguna fracción superan el valor objetivo de la legislación holandesa, para las muestras de nivel de fondo. De este modo, la comparación de las muestras de nivel de fondo y los sedimentos, indican un cierto enriquecimiento de las fracciones lábiles en las muestras de sedimento, con la excepción de la fracción soluble en ácido, lo que suscita el factor antropogénico como el principal contribuyente a la presencia de este elemento en los sedimentos.

5.3.3.7. FRACCIONACIÓN DE Zn

El fraccionamiento de Zn, presenta los mayores contenidos movilizables o disponibles, entendidos como extraíbles en la fracción soluble (13-32%) en comparación con el resto de elementos. Dicho comportamiento, ha sido observado con frecuencia en sedimentos del mismo tipo,^{3,56} siendo especialmente importante en este estudio para el segmento intermedio-final, tal y como se observa en la Figura 5.13. En el caso de la fracción reducible, se observan unos porcentajes similares a los obtenidos en las muestras de nivel de fondo, 35%. Para este elemento, los contenidos liberados en F2

constatan una asociación con los óxidos de Fe y Mn, indicando por tanto la selectividad del extractante frente a la fracción reducible, al correlacionarse significativamente ($\alpha=0,05$) con el contenido de Fe_2O_3 y MnO ($r_s=0,577$, $p=0,04$; $r_s=0,670$, $p=0,012$). De este modo, podría considerarse que la contribución antropogénica de Zn no se ve favorecida en la fracción reducible, a menos que se comparen los valores pseudototales correspondientes, observando el enriquecimiento en concentración de las diferentes fracciones con respecto a los valores presentados por las muestras de nivel de fondo. Si se consideran los valores presentes en la fracción oxidable, si que se aprecia cierta alteración de la fraccionación, observándose un 17 % para las muestras de sedimento y un 11% para las de nivel de fondo, es decir, se produce un enriquecimiento de dicha fracción en los sedimentos. En cuanto a la fracción residual, resulta significativo que la distribución en las muestras de sedimentos, 32%, presente un carácter residual superior al observado en las muestras de nivel de fondo, 10%. El mayor contenido pseudototal de las muestras de sedimentos puede contribuir a una saturación de las fracciones movilizables y por tanto una distribución en la fracción residual, contrariamente a lo observado en las muestras de nivel de fondo.

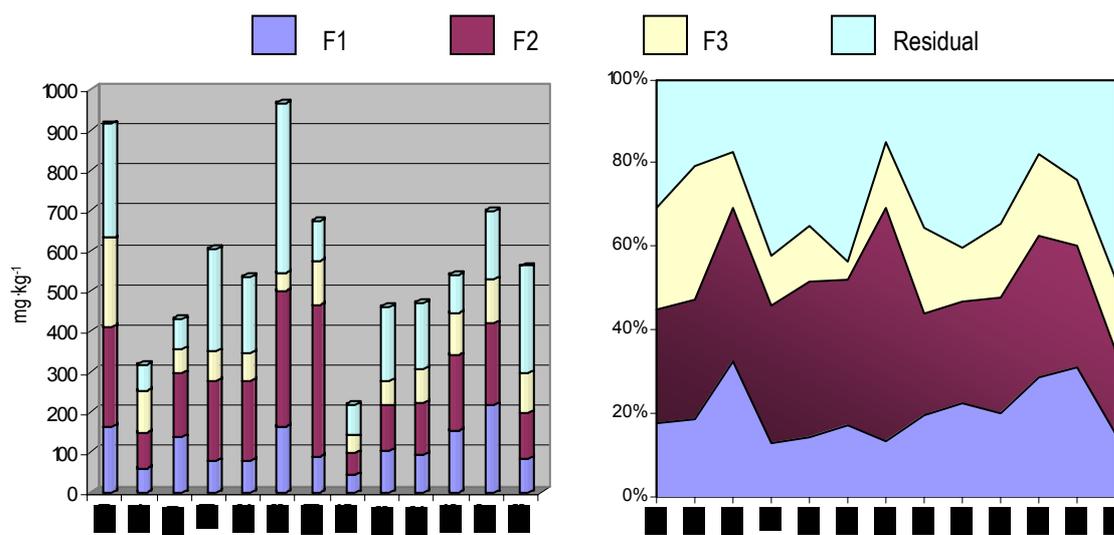


Figura 5.13. Patrón de fraccionamiento de Zn para los diferentes puntos de muestreo con respecto al contenido pseudototal ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) y expresado en porcentaje de la cantidad total.

En resumen, si se tienen en cuenta los límites de la legislación holandesa, un interés especial debe centrarse en el estudio continuado de todas las muestras a excepción de M4, M5 y M8, dado que en todas ellas se supera el valor objetivo ($140\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) al considerar los contenidos de la fracción reducible. Especialmente destacable resultan las muestras M3, M6, M7 y M9, en las que el valor objetivo es incluso superado si se consideran los valores de la fracción soluble en ácido.

5.3.3.8. VALORES MEDIOAMBIENTALES GUÍA

Normalizando los valores extraídos en las diferentes fracciones del SES con respecto a los valores objetivo expresados por la legislación holandesa, es posible obtener la representación gráfica de los ECGs. En este caso, en la Figura 5.14, se presentan los valores de los elementos cuya presencia se encuentra más favorecida antropogénicamente, Cu, Pb y Zn. En comparación con los resultados expuestos en la Figura 5.4, se denota una clara reducción de la peligrosidad asociada al disminuir los ECGs, especialmente para Cu, al eliminarse la contribución del valor anómalo representado por M11, el cual se caracteriza fundamentalmente por una distribución residual.

De este modo y bajo condiciones ácidas, ni para Cu, ni para Pb, se sobrepasaría el valor objetivo, mientras que sólo Zn puntualmente en M3, M6, M7 y M9, superarían ligeramente dicho límite, quedando bastante lejos de los valores de actuación sugeridos al estimar el contenido pseudototal de estos elementos. Es al considerar las cantidades movilizables bajo condiciones reductoras y oxidantes, cuando los valores normalizados comienzan a ser importantes para Pb y Cu respectivamente, sugiriendo la necesidad de un control de la zona muestreada, pero sin necesidad de actuación, a excepción de la muestra M3 para Pb, la cual supera ligeramente el valor de intervención.

Por otra parte, la representación de los ECGs de la suma de las cantidades movilizables, entendida como la suma de los valores de las diferentes fracciones del SES, exceptuando la contribución residual, indica que tanto para Cu, como para Pb y Zn, todas las muestras requieren un control del nivel de contaminación continuo, a excepción de M7 para Cu y M3 y M11 para Pb, las cuales requieren de una intervención inmediata para remediar el área contaminada que representan dichas muestras. No obstante, la adecuación de la metodología a la evaluación de cantidades realmente disponibles, debería implicar por otra parte una revisión de las concentraciones máximas permitidas por las diferentes legislaciones y adecuarlas a la movilidad correspondiente de los elementos en la matriz contaminada.

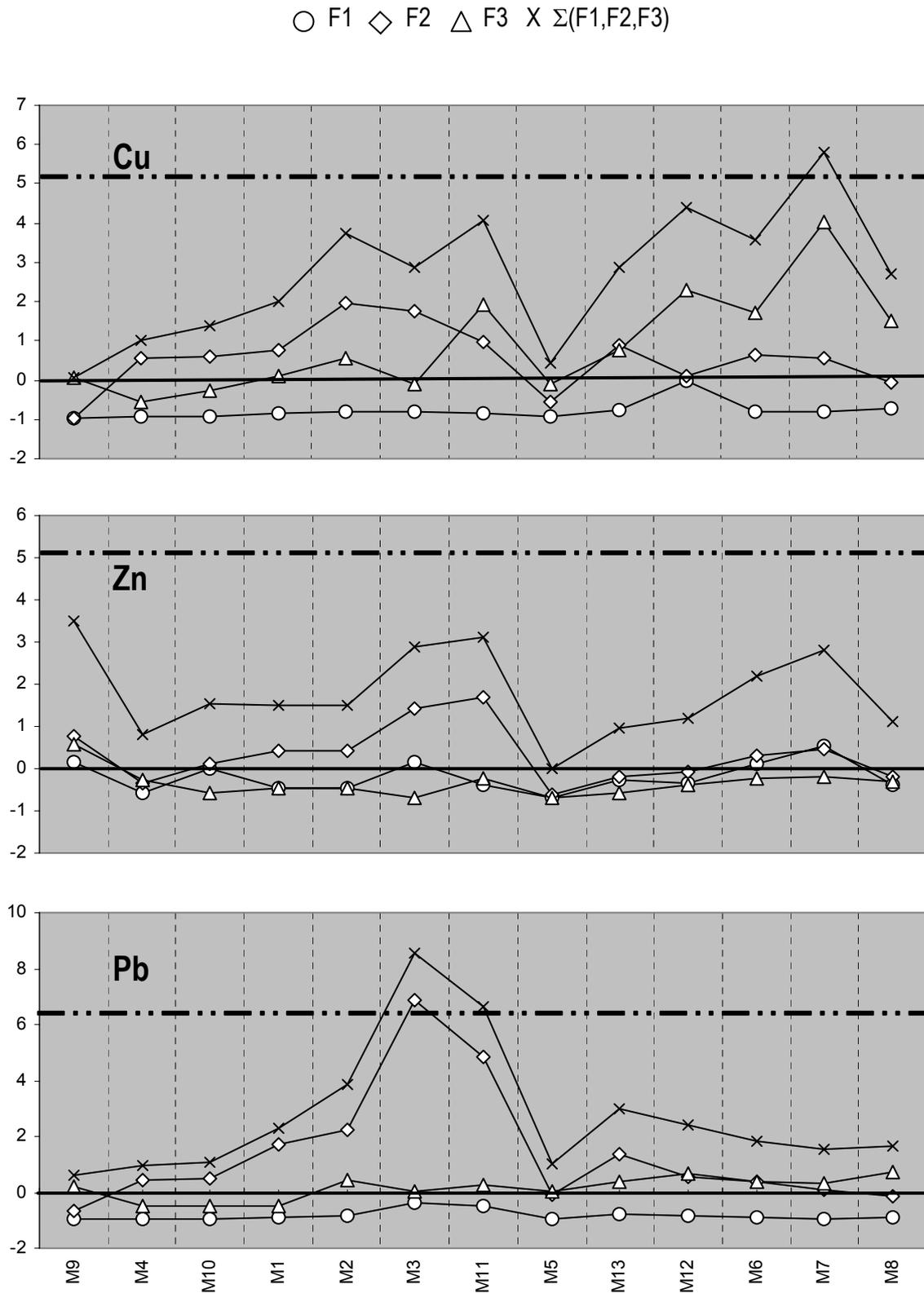


Figura 5.14. Valores medioambientales guía para las diferentes fracciones de los SES para los elementos más favorecidos antropogénicamente y normalizados con respecto al valor objetivo de la legislación holandesa. La línea continua representa el valor objetivo y la discontinua el valor de intervención.

5.3.3.9. FACTORES DE ENRIQUECIMIENTO DEL CONTENIDO MOVILIZABLE

El significado de un CER considerando los contenidos movilizables en cada fracción del SM&T-SES, normalizados con respecto al contenido pseudototal de Al, es la obtención de un parámetro indicativo de la fracción del contenido pseudototal enriquecido del elemento contaminante que puede llegar a mobilizarse. De este modo, la información que se obtiene no sólo está normalizada con respecto al carácter geogénico de la muestra, sino también con respecto a la movilidad de los contaminantes, proporcionando una información de la influencia antropogénica en el enriquecimiento de ciertas fracciones. La evaluación y comparación de los CERs de los contenidos movilizables con respecto a los CERs del contenido pseudototal, expuesta en la Figura 5.15, a primera vista, permite diferenciar claramente dos grupos de elementos. El primero de ellos, compuesto por Cd, Cr y Ni agruparía los elementos que presentan una contaminación antropogénica mínimamente favorecida. El segundo grupo incluiría a los elementos más favorecidos antropogénicamente, es decir, Cu, Pb y Zn.

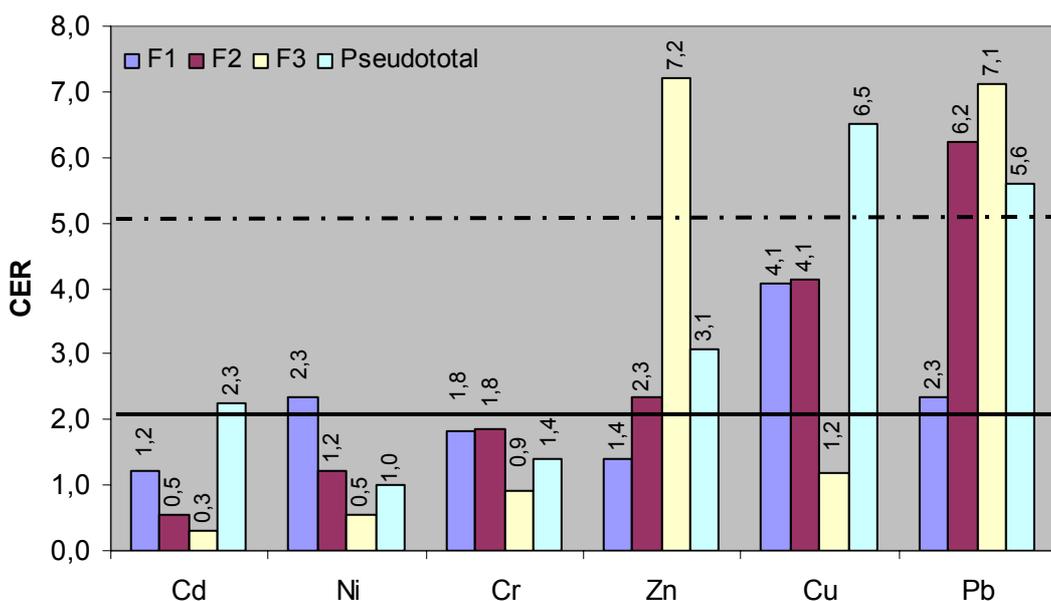


Figura 5.15. Comparativa de los factores de enriquecimiento promedio obtenidos en cada fracción del SM&T-SES para los elementos contaminantes en estudio.

En cuanto a los elementos menos favorecidos antropogénicamente, puede observarse que los CERs de las distintas fracciones son similares o inferiores a los observados en el contenido pseudototal, a excepción del Ni en la fracción soluble en ácido, en cuyo caso las muestras presentan un aporte contaminante moderado. Este hecho es debido a las cantidades superiores liberadas en las muestras de sedimento con respecto a las de nivel de fondo, indicando que existe un grado de movilidad apreciable y la inmovilidad no es tan notoria como cabría esperar para este elemento. Mientras, el resto

de fracciones presenta valores inferiores al valor umbral de 2 y por tanto no denotan una contaminación favorecida.

En el caso de los elementos favorecidos antropogénicamente, se observa un incremento de los CERs de los contenidos movilizables con respecto a los elementos no favorecidos, dado que Cu, Pb y Zn, no sólo se distribuyen en la fracción más lábil, sino que su distribución en las fracciones reducible y oxidable también se incrementa a diferencia de los elementos menos favorecidos, en los que la fracción residual es la predominante. En este caso, el cómputo de los CERs de los contenidos movilizables revela que la única consideración del CER obtenido a partir del contenido pseudototal enmascara parte de la información acerca de la disponibilidad de los contaminantes. De esta forma, al comparar ambos tipos de CER (pseudototal vs movilizable) puede apreciarse bien una subestimación del aporte antropogénico movilizable (casos de Pb y Zn bajo condiciones reductoras u oxidables) o una sobreestimación de dicho aporte (caso del Cu en todas las fracciones). De este modo, los elementos pueden presentar un aporte contaminante antropogénico no favorecido, favorecido moderadamente o significativamente favorecido, distinto al observado si se consideran los contenidos pseudototales, dependiendo de las condiciones de extracción seleccionadas. De este modo, con la evaluación de los CERs empleando el contenido de las diferentes fracciones del SES, se dispone de un parámetro indicador optimizado en cuanto a la cantidad realmente disponible, bajo diferentes condiciones medioambientales y normalizado con respecto a variaciones geoquímicas de las muestras estudiadas. No obstante, dicha evaluación se verá limitada por la representatividad de las muestras seleccionadas como nivel de fondo litogénico del terreno, por lo que es requerido un elevado número de muestras o la disponibilidad de una amplia base de datos de la suficiente homogeneidad, como para considerar dicho parámetro como un indicador robusto de la contaminación medioambiental.

5.3.4. PORCENTAJES DE LABILIDAD

Otro tipo de indicador que puede obtenerse a partir de los datos de los SES, es lo que se conoce como porcentajes de labilidad.²² Dichos porcentajes, tal y como se explicó en el apartado 4.3.4, se entienden como la cantidad total movilizable considerando lábiles las tres fracciones del SM&T-SES y ajustando los porcentajes distribuidos en cada fracción al 100 % prescindiendo de la contribución residual. De este modo, es posible representar los datos obtenidos en un diagrama ternario, tal y como se observa en la Figura 5.16, que permite observar puntualmente la agrupación mayoritaria de las muestras en función del elemento estudiado y la fracción a la que se asocian mayoritariamente.

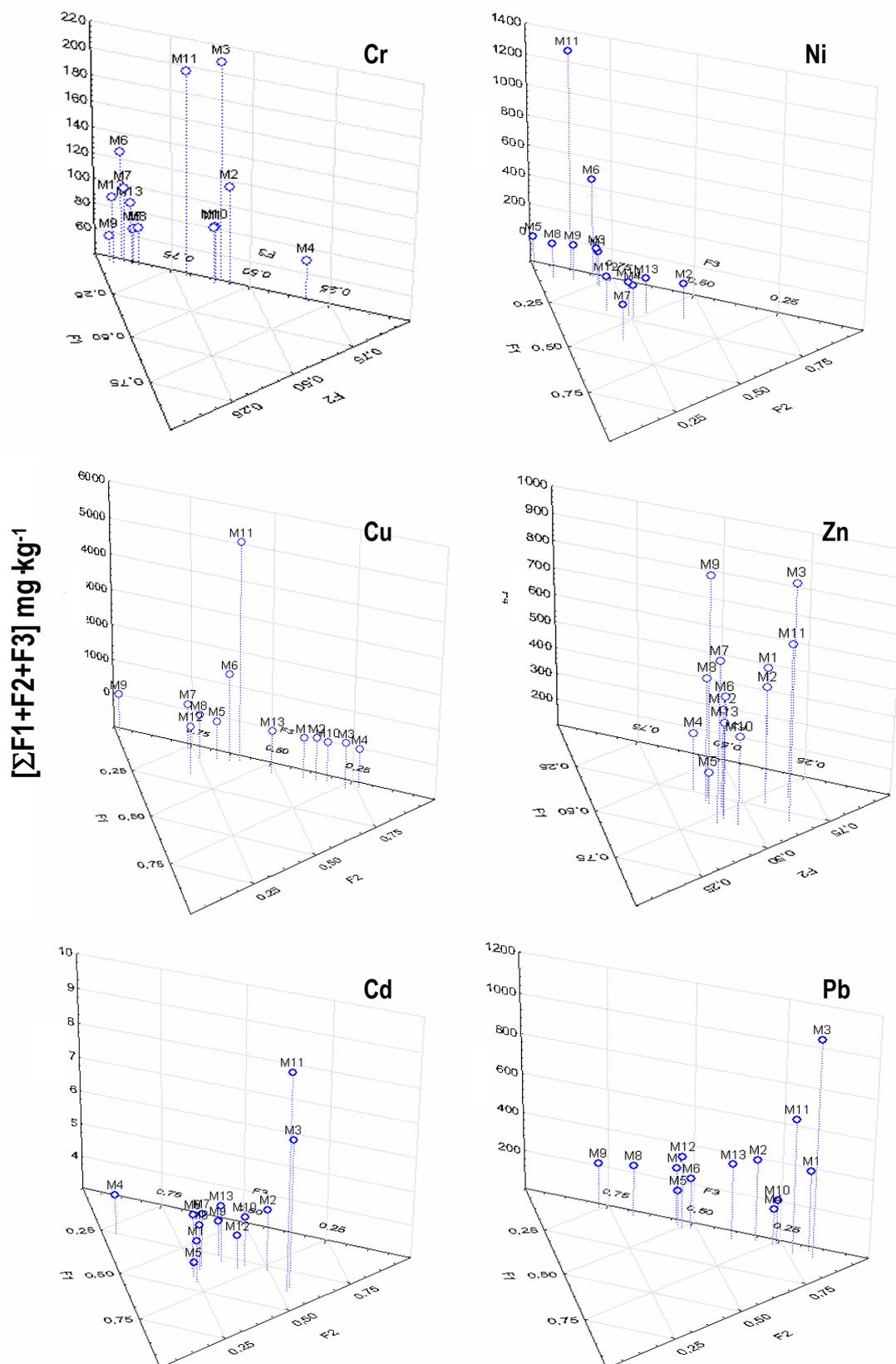


Figura 5.16. Porcentajes de labilidad de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn en función del contenido total movilizable ($\Sigma[F1+F2+F3]$) expresado en $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Dicho diagrama ternario puede proporcionar una información más completa si se incluye el contenido total movilizable en una nueva dimensión, lo que ayuda a la visualización gráfica del nivel de movilidad del metal correspondiente. Con dichos porcentajes, puede vislumbrarse la relativa inmovilidad de Cr y Ni, dadas las cantidades pseudototales de estos elementos y una asociación mayoritaria a la fracción oxidable. Para Cr, nunca se supera un porcentaje superior al 5% en la fracción soluble en ácido, mientras que valores medios del 42 y 52 % son observados en la fracción reducible y la oxidable respectivamente. En el caso del Ni, se observa un valor algo superior de la fracción soluble en ácido (16%) a costa de una reducción en la fracción oxidable (38%), manteniendo un porcentaje medio idéntico al de Cr en la fracción reducible (42%). La mayor insolubilidad de los oxihidróxidos de Cr(III) respecto al Ni(II) puede explicar estas diferencias en la fracción soluble en ácido.

En el caso del Cu y Pb, se podría sospechar un comportamiento semejante al expuesto por el Cr, pero en este caso, el porcentaje de muestras con una distribución predominante en la fracción reducible es superior, derivado de una mayor afinidad de estos elementos por los óxidos de Fe y Mn. Finalmente, los elementos que se caracterizan por presentar la movilidad más elevada, muestran una distribución equitativa entre las tres fracciones lábiles. Esta es prácticamente idéntica para Cd con unos porcentajes medios en la fracción soluble en ácido del 36%, en la reducible del 32% y en la oxidable del 32%. Para Zn, la movilidad bajo condiciones reductoras se ve beneficiada para la totalidad de las muestras consideradas, obteniéndose un porcentaje medio del 48%, mientras que para la fracción soluble en ácido se observa un 31% y en la fracción oxidable un 21%.

Considerando los elementos con mayor aporte antropogénico, Cu Pb y Zn, empleando los valores obtenidos y comparándolos con la fraccionación presentada en otros estudios efectuados sobre sedimentos depositados y una vez se han calculado los porcentajes de labilidad para estos estudios, es posible observar ciertas diferencias como se muestra en la Figura 5.17. Fundamentalmente, Cu y Pb difieren en su distribución con respecto a lo observado en otros estudios recogidos por Sutherland et al.⁵³, en los que principalmente se empleó el SES de Tessier para la fraccionación de estos elementos en las muestras de sedimentos, mientras que la distribución de Zn obtenida por nosotros es idéntica a la obtenida en dichos estudios.

En el caso del Cu, el rango medio de distribución establecido en los estudios de Sutherland sigue el orden oxidable>reducible≈soluble en ácido, semejante al observado para la mitad de las muestras de la C-58 que presentamos, con la diferencia del predominio de la fracción reducible sobre la soluble en

ácido. Para la otra mitad se observa una inversión del orden, distribuyéndose mayoritariamente sobre la fracción reducible>oxidable>soluble en ácido. Estas diferencias, pueden por una parte, atribuirse a un porcentaje extraído de Cu movilizable (suma de las tres fracciones) superior cuando se emplea el SES de Tessier al extraído empleando el SM&T-SES, lo que refleja simplemente las diferencias existentes en los reactivos y condiciones experimentales de fraccionación de ambos SES.⁵³

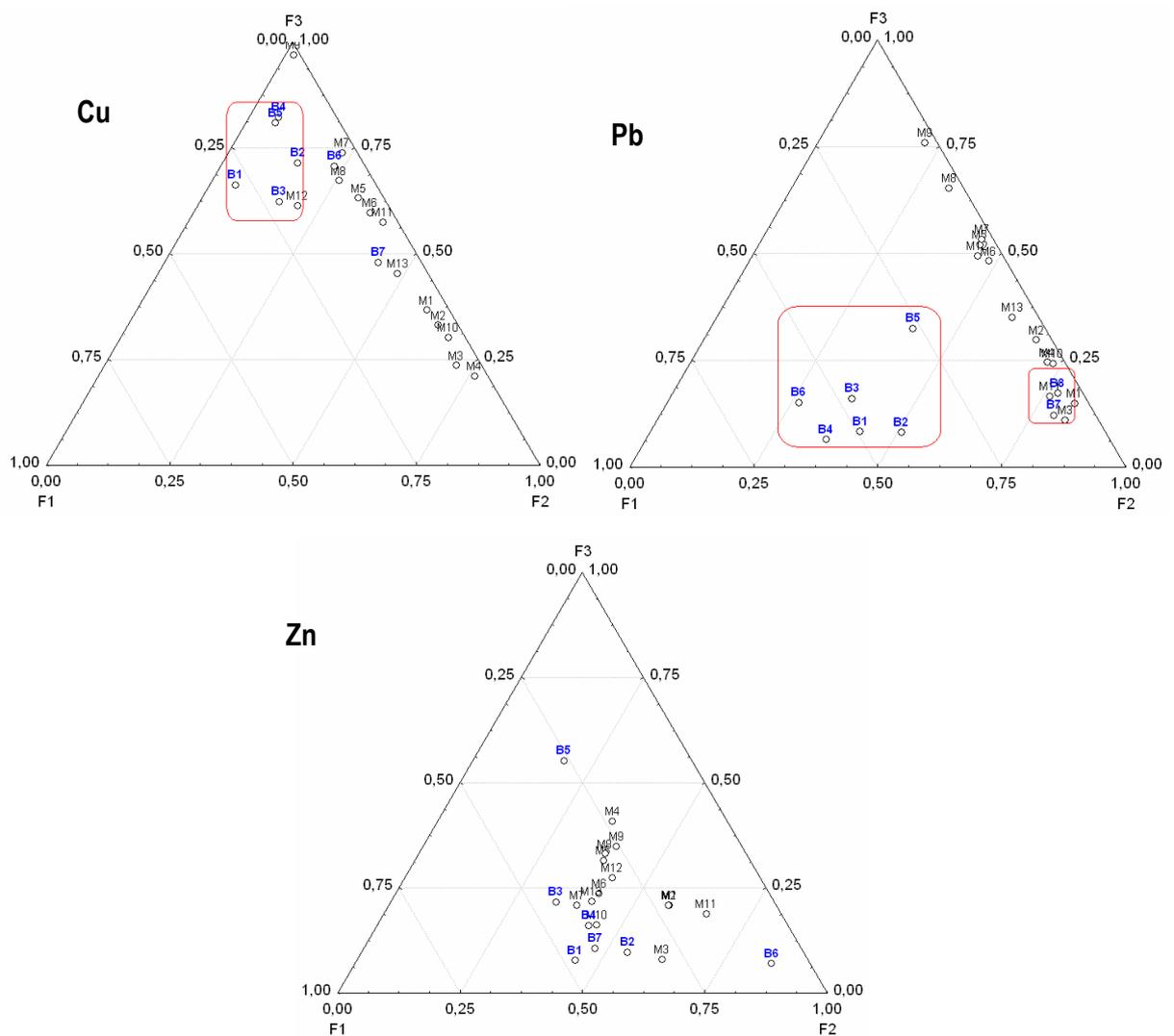


Figura 5.17. Comparativa de porcentajes de labilidad de Cu, Pb y Zn en los sedimentos de la autopista C-58 con respecto a los observados en otros estudios, representados en azul. ^{26,50,52,56,57-60}

Para Pb, la distribución al igual que sucede para Cu, únicamente se asemeja a los estudios en los que se emplean reactivos y condiciones experimentales semejantes. En ellos, la distribución preferente entre las fases sigue el siguiente orden, fracción reducible>oxidable>soluble en ácido, mientras que en los estudios en los que se emplea el SES de Tessier el orden observado viene dado por, fracción

soluble en ácido>reducible>oxidable, a pesar de que las cantidades movilizables sean comparables en términos de porcentaje respecto al pseudototal.

5.3.5. EXTRACCIONES SIMPLES DE METALES PESADOS

El empleo de extractantes blandos tales como CaCl_2 o el NaNO_3 está considerado como una forma de obtener información asociada a los procesos de transferencia de metales entre suelos o sedimentos y las plantas, evaluando la posible translocación de éstos en medios definidos.⁶¹ Dicho de otro modo, permiten evaluar la biodisponibilidad de los metales. Dichas extracciones son un intento de reproducir aquellas reacciones químicas que pueden producirse, modificando la concentración de metales en la solución del suelo, tales como, adsorción-desorción, disolución-precipitación, reducción-oxidación o complejación.

En general, la aplicación de los extractantes blandos, conlleva una extracción media inferior al 2% del contenido pseudototal. De los datos de la Tabla 5.12, puede observarse que el cloruro de calcio presenta un extractabilidad superior a la del nitrato de sodio, dado el papel complejante que juegan los aniones cloruro, así como el favorecido intercambio catiónico de los metales adsorbidos a las posiciones de intercambio catiónico por el catión Ca^{2+} con respecto al proporcionado por los iones NO_3^- y Na^+ , respectivamente.^{62,63}

En principio, se esperaría que aquellos elementos que se caracterizan por una mayor movilidad al considerar los extractos de los SES, tales como Cd y Zn, fuesen los que se liberan en mayor proporción en estas extracciones simples. No obstante, esto sólo ocurre para Zn, ya que las cantidades de Cd liberadas son bastante reducidas. Contrariamente, un elemento como el Ni, presenta concentraciones superiores, al igual que Pb, pero en estos casos, la determinación de su disponibilidad mediante extractantes blandos, se conoce como poco apropiada. Esto se debe a que la contaminación de Pb y Ni en suelos se basa en procesos controlados por la precipitación de hidróxidos, carbonatos y sulfatos, limitando el uso de soluciones salinas no tamponadas para la estimación de su disponibilidad.⁶⁴ Por otra parte, unas concentraciones extraídas de los diferentes metales generalmente bajas, van a limitar la aplicabilidad de este tipo de extracciones simples. Normalmente, se ha encontrado que dichas extracciones se limitan a muestras con una elevada contaminación, dado que con frecuencia, las concentraciones liberadas se encuentran por debajo de los límites de detección de la instrumentación analítica empleada.⁶¹

Al no existir referencias bibliográficas de la aplicación de este tipo de extractantes sobre matrices de carácter semejante al de los sedimentos de la C-58, este estudio es una de las primeras aproximaciones, no pudiendo efectuarse comparativas que permitan vislumbrar la importancia de las cantidades liberadas, aunque comparándolas con estudios sobre suelos contaminados industrialmente, los resultados corresponden a valores claramente inferiores.⁶⁵

Otro tipo de extractantes empleado en las extracciones simples en un intento de simular el efecto de una acidificación del terreno como consecuencia de la lluvia ácida, son extractantes que difieren en el grado de acidez de la disolución empleada. El efecto del incremento de la acidez de las disoluciones, puede observarse en la Figura 5.18, donde se presenta la relación promedio de las cantidades extraídas al emplear diferentes extractantes ácidos sobre las 13 muestras de sedimentos de la C58.

Dicha representación, muestra una tendencia generalizada a disminuir la cantidad extraída de Cr, Cu y Pb, mientras que Cd, Ni y Zn presentan relaciones de extracción semejantes. Las cantidades liberadas para todos los metales en las muestras consideradas siguen la secuencia $\text{HAcO}^a 0,11 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < \text{HAcO} 0,43 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < \text{HCl} 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, dado el incremento de la acidez que no sólo induce la disolución de la fracción soluble en ácido (carbonatos) sino que también de otras fases.

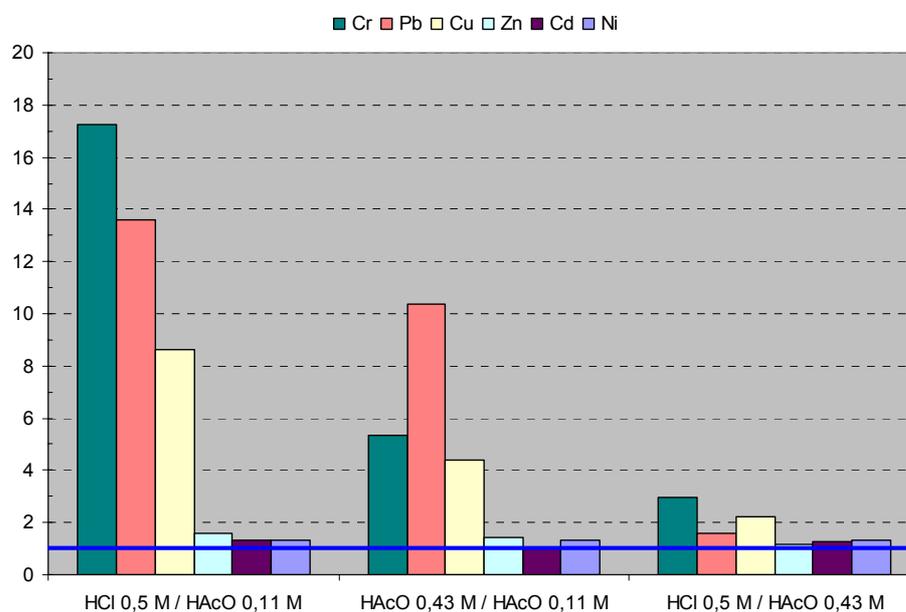


Figura 5.18. Promedio de los cocientes de extracción para Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn en función de los extractantes ácidos empleados en las extracciones simples.

^a Los contenidos de este extractante proceden de la primera fracción del SES del SM&T

Tabla 5.12. Resumen de concentraciones medias, máximas y mínimas de metales extraíbles utilizando extracciones simples en las muestras de sedimento de la autopista C-58 y en las muestras de nivel de fondo. (RDS, sedimento depositado). (Bkgrd, Muestras de nivel de fondo).

	CaCl ₂ 0,01 M		NaNO ₃ 0,1 M		HAcO 0,43 M		EDTA 0,05 M		HCl 0,5 M	
	RDS	Bkgrd	RDS	Bkgrd	RDS	Bkgrd	RDS	Bkgrd	RDS	Bkgrd
Cd (mg kg ⁻¹)										
Media	8.6 ± 0.8 ^a	1.4 ± 0.2 ^a	<LOD ^b	<LOD ^b	0.46 ± 0.04	0.26 ± 0.02	0.25 ± 0.02	0.05 ± 0.02	0.57 ± 0.03	0.18 ± 0.02
(Max-Min)	3.6-14.3 ^a	1.2-1.6 ^a	-	-	0.32-0.95	0.24-0.28	0.12-0.50	0.03-0.07	0.32-1.04	0.16-0.20
Cr (mg kg ⁻¹)										
Media	36 ± 3 ^a	4.20 ± 0.02 ^a	<LOD ^b	<LOD ^b	3.1 ± 0.2	0.13 ± 0.03	0.32 ± 0.02	0.06 ± 0.02	7.3 ± 0.2	5.2 ± 0.2
(Max-Min)	12-83 ^a	4.18-4.21 ^a	-	-	0.8-10.1	0.10-0.16	0.22-0.56	0.04-0.08	2.7-11.1	5.0-5.4
Cu (mg kg ⁻¹)										
Media	0.83±0.07	0.06 ± 0.02	35 ± 3 ^a	<LOD ^b	52 ± 3	11.8 ± 0.2	39 ± 2	2.6 ± 0.3	106 ± 4	38 ± 3
(Max-Min)	0.30-2.08	0.04-0.08	13-83 ^a	-	7.4-72	11.6-12.0	15-67	2.3-2.8	35-160	35-41
Ni (mg kg ⁻¹)										
Media	1.3 ± 0.2	0.52 ± 0.08	68 ± 8 ^a	<LOD ^b	5.4 ± 0.5	4.5 ± 0.3	1.1 ± 0.1	0.44 ± 0.03	5.4 ± 0.6	2.1 ± 0.3
(Max-Min)	0.1-3.3	0.44-0.59	6-166 ^a	-	1.7-16.4	4.2-4.8	0.4-1.8	0.41-0.47	2.9-8.8	1.8-2.1
Pb (mg kg ⁻¹)										
Media	1.5±0.2	0.25 ± 0.03	68 ± 8 ^a	30 ± 5 ^a	136 ± 5	66 ± 4	106 ± 3	21 ± 2	211 ± 4	16.3 ± 1.7
(Max-Min)	0.1-3.3	0.22-0.27	7-155 ^a	26-34 ^a	56-354	62-70	50-313	19-23	99-544	14.8-17.8
Zn (mg kg ⁻¹)										
Media	5.8±0.2	0.8 ± 0.3	369 ± 12 ^a	116 ± 12 ^a	261 ± 6	60 ± 6	100 ± 2	24 ± 2	307 ± 5	85 ± 4
(Max-Min)	4.3-8.3	0.5-1.1	273-525 ^a	105-127 ^a	101-415	55-65	46-190	22-26	122-481	81-89

^a µg kg⁻¹

^b < LOD, Inferior al límite de detección

En este sentido, el incremento de la extractabilidad de elementos asociados a óxidos e hidróxidos de Fe, como el Pb, es un claro ejemplo. Más aún, un elemento como el Cr, de carácter inmóvil y típicamente asociado a la fracción residual, se presenta más sensible a un incremento de la acidez que elementos más móviles como Zn, asociado a la fracción soluble en ácido, lo que puede indicar que el Cr procede del ataque ácido a fracciones menos movilizables.^{66,67}

En vista de estos resultados, los efectos de una acidificación progresiva del terreno son mejor representados por las cantidades extraídas empleando el HAcO 0,43 mol·L⁻¹, más que por las cantidades liberadas por el HCl 0,5 mol·L⁻¹ dada su capacidad para disolver óxidos de hierro y aluminosilicatos.⁶⁸ En la bibliografía no se recoge la aplicación de extracciones simples empleando una mayor concentración del ácido acético de la presente en los SES, lo que limita de nuevo la comparabilidad con respecto a otros estudios. No obstante, si que existen aplicaciones de extracciones con HCl sobre sedimentos adyacentes a carreteras,⁶⁹ aunque los resultados no son comparables a las concentraciones de Cu, Ni, Pb y Zn observadas por nosotros, dada la elevada contaminación de las muestras de la C-58.

Finalmente, el otro tipo de agente extractante empleado pretende representar los procesos de complejación que pueden suceder. Así, la capacidad complejante del EDTA explica su capacidad para extraer la fracción intercambiable, la de los carbonatos y las fracciones oxidables, a pesar de que se haya descrito una cierta falta de selectividad, al ser capaz de degradar parcialmente la capa de óxidos y la matriz de silicatos.⁷⁰

En principio sería de esperar, que tanto Cu como Pb, fuesen elementos más sensibles a la complejación que a los procesos de acidificación,⁷¹ debido a las altas constantes de complejación con el EDTA (log K=18.8 y 18.0 respectivamente) y la facilidad de removilizar los óxidos e hidróxidos de Fe (Fe-EDTA log K=25.1) a los que dichos elementos se encuentran asociados principalmente. No obstante, de la relación de las cantidades extraídas entre los extractantes ácidos y el EDTA, tal y como se observa en la Figura 5.19, puede observarse que los procesos de acidificación predominan sobre los procesos de complejación y de forma notable para elementos como el Cr y el Ni, reduciéndose dicha relación al disminuir la acidez del extractante. Dicha reducción resulta lógica, dada la necesaria acidez para atacar las fases residuales a las que estos elementos se encuentran asociados. Existen casos como los de Cd y Zn, en los que también existe un predominio de los procesos de acidificación, pero no tan significativo como el observado para Ni y Cr. No obstante, en el caso del Cd y el Zn, la relación es

invariable independientemente de la acidez del agente extractante, dada la facilidad de extracción de estos elementos al encontrarse asociados a fracciones fácilmente movilizables.

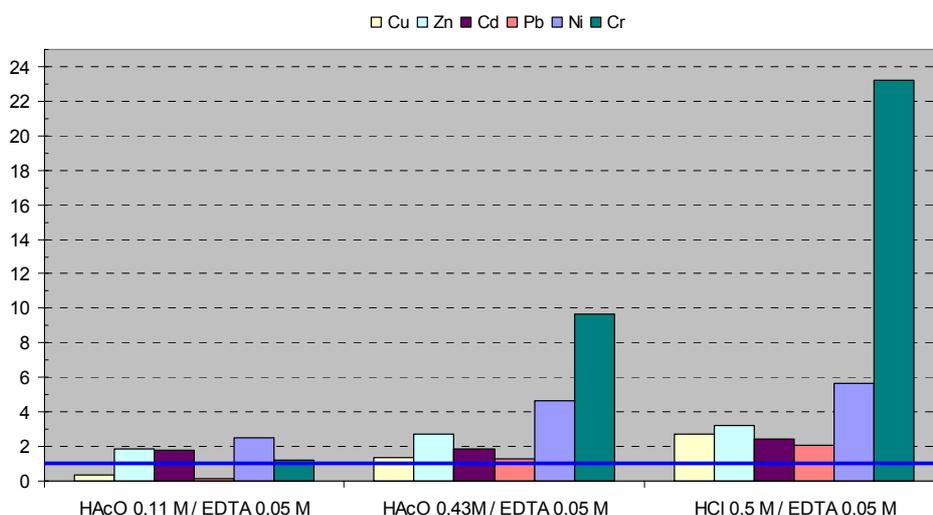


Figura 5.19. Promedio del cociente de extracción para Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn, comparando procesos de complejación y acidificación.

Para elementos como Cu y Pb, si que se da un predominio de los procesos de complejación sobre los de acidificación, pero siempre y cuando la acidez del extractante es insuficiente como para degradar las fracciones a las que dichos metales se encuentran normalmente asociados, de forma que es lógico el predominio de los procesos de complejación cuando se compara con la extracción del HAcO 0,11 mol · L⁻¹. Al igual que en el resto de extractantes anteriores, las extracciones simples con EDTA no han sido empleadas para el estudio de muestras de sedimentos adyacentes a carreteras lo que limita la comparabilidad de los resultados obtenidos en el presente trabajo con respecto a otros estudios.

5.3.5.1. ESTUDIOS DE MOVILIDAD A LARGO PLAZO

La combinación de los diferentes extractantes empleados en la estimación de las extracciones simples puede ser empleada para la estimación numérica de la movilidad a largo plazo. A partir de la fracción disponible es posible estimar dicho parámetro, teniendo en cuenta su asociación al carácter operacional de los procesos de extracción secuencial. Para la estimación de la movilidad a largo plazo se sigue el procedimiento descrito en el apartado 2.7.9 y utilizando la ecuación 2.2. Con los datos obtenidos a partir de las extracciones simples y efectuando un control de la variación del pH por la extracción (ΔpH), es posible obtener los valores de movilidad a largo plazo expresados en la Tabla 5.13.

Tabla 5.13. Movilidad a largo plazo de los diferentes metales contaminantes en las muestras de sedimentos de la autopista C58. Valores en $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, excepto Cd y Cr, en $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Muestra	ΔpH	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
M1	0,54	2,7	1,5	0,4	0,5	1,2	3,7
M2	0,60	2,4	1,4	0,5	0,2	0,7	3,5
M3	0,59	1,3	0,4	0,4	0,3	1,1	4,1
M4	0,34	0,7	7,4	0,3	0,1	0,2	9,6
M5	0,72	0,4	0,2	0,1	0,1	0,8	3,1
M6	0,36	1,1	2,6	0,1	0,0	1,0	8,8
M7	0,30	5,2	7,8	1,1	3,2	2,0	12,5
M8	0,52	2,5	1,2	0,9	0,9	0,9	4,9
M9	0,38	2,5	0,5	0,1	0,5	2,0	6,2
M10	0,25	1,3	17,5	0,9	0,1	0,2	14,4
M11	0,49	2,0	1,5	0,0	0,0	1,8	4,0
M12	0,38	2,3	2,5	0,3	0,1	0,9	6,8
M13	0,48	0,9	1,2	0,2	0,1	0,5	6,6

Los datos obtenidos, nos muestran claramente que el elemento más movilizable a largo plazo es el Zn, con valores relativamente altos. No obstante, la movilidad observada, no se asocia a las muestras más contaminadas, ni a las que liberan una mayor cantidad de Zn en las extracciones simples de CaCl_2 y HAcO , sino que se encuentran asociadas al incremento de pH del agente extractante. En otras palabras, la capacidad del suelo para modificar el pH del extractante (capacidad neutralizante de las muestras), conlleva que sedimentos con una capacidad neutralizante reducida, den lugar a una variación reducida del gradiente de pH. De este modo, la cantidad de metales liberados será elevada, dada la característica para la mayoría de metales para mantenerse como iones libres en solución a pH ácidos, disminuyendo la adsorción sobre la superficie de los óxidos e hidróxidos presentes en el sedimento, y no ocupando las posiciones de intercambio iónico predominantemente ocupadas por los H^+ en condiciones de acidez.

En cuanto al resto de elementos, los valores observados de movilidad son bastante reducidos y homogéneos, únicamente destacan los valores de Cu y Ni para M7 y Pb M7 y M9. Cd, y Cr son elementos en los que la movilidad a largo plazo es bastante reducida. No obstante, para Cr, el comportamiento observado es similar al expresado por el Zn, considerando adicionalmente que aquellas muestras que presentan una mayor movilidad a largo plazo, son también aquellas que liberan un mayor contenido de Cr en la solución de CaCl_2 .

Los valores de movilidad a largo plazo promediados para cada elemento se encuentran representados en la Figura 5.20. Sin embargo, la movilidad de un elemento puede quedar enmascarada por un alto nivel de contaminación de una muestra. El ejemplo más significativo sería el de las muestras con un

alto contenido de Cu y Ni. En este sentido, la normalización de los valores de la movilidad a largo plazo, por la concentración pseudototal de contaminante, nos permitirá obtener el índice de movilidad del contaminante. Este parámetro nos indica la capacidad relativa de un elemento determinado para ser movilizado.

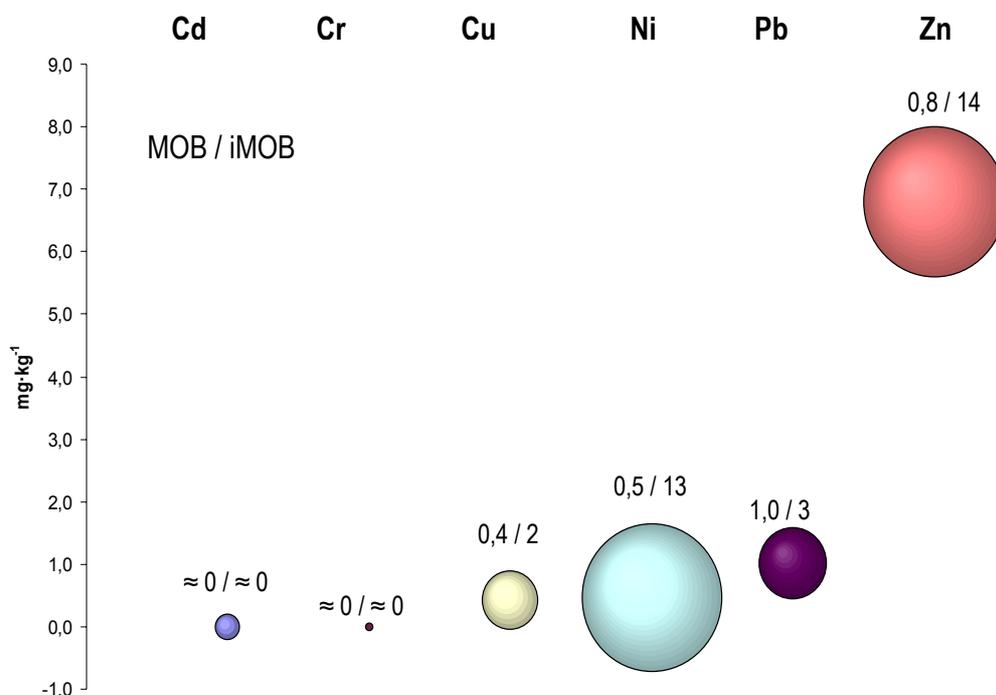


Figura 5.20. Representación del promedio de la movilidad a largo plazo [MOB] (mg·kg⁻¹) y el promedio del índice de movilidad [iMOB] para Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn, en las muestras de sedimentos de la autopista C-58.

El promedio de los índices de movilidad para los elementos considerados en las muestras de la C-58 se muestra en la Figura 5.20, representado por el tamaño de la burbuja. Esta normalización, nos muestra que Zn y Ni, son los elementos con un mayor índice de movilidad promedio, seguidos de Pb y Cu, siendo Cd y Cr los elementos con el índice de movilidad más reducido, dada su movilidad, del orden de $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. El caso del Ni, a pesar de la contribución de las muestras con contenidos anómalos al igual que para Cu, ejemplifica el enmascaramiento que supone no considerar el contenido pseudototal con respecto a la estimación real de la movilidad a largo plazo, de forma que a igualdad de concentración de los contaminantes, el Ni se movilitaría a largo plazo de forma más rápida que Cd, Cr, Cu o Pb.

5.3.6. RELACIÓN ENTRE EXTRACTANTES

La comparación de la serie de extractantes empleados, tanto los de la extracción secuencial como los de las extracciones simples se realizará en base a tres criterios distintos.

-  El contenido de Al en los diferentes extractantes. Este parámetro será empleado como un indicador de la capacidad para romper la estructura de los aluminosilicatos y por tanto afectar a la fracción residual, de los diferentes agentes extractantes. Como la contribución antropogénica de Al a los sedimentos se considera despreciable, el contenido liberado de este elemento en las diferentes extracciones se considera fundamentalmente litogénico. De este modo, los extractos con bajos contenidos de Al indicarán que el reactivo no ataca a la fracción residual y los metales liberados procederán de fracciones distintas a la residual.
-  Con frecuencia los contenidos de carbonatos en los sedimentos depositados en las calzadas suelen ser elevados, aunque variables. Estos elevados contenidos pueden afectar adversamente a la liberación de metales que no forman parte de la fracción residual. Especialmente en el caso de extractantes como los ácidos diluidos, los cuales pueden ser afectados por la capacidad neutralizante de los carbonatos, reduciendo en parte la liberación de metales de la fracción reducible y de la oxidable. De este modo, la liberación de metales dependerá de la matriz de la muestra más que del tipo de extractante empleado. Es decir, la extracción de los metales no debería correlacionarse significativamente con el contenido de carbonatos.
-  Además de una pseudodigestión mínima de la matriz de aluminosilicatos y de una recuperación independiente del contenido de carbonatos, el mejor procedimiento de extracción se caracterizará por una mayor liberación parcial de elementos y por tanto de unas altas recuperaciones de los metales aportados antropogénicamente.

Siguiendo estas premisas y evaluando las recuperaciones de Al con respecto al contenido pseudototal, cuyos resultados se exponen en la Figura 5.21, puede observarse el incremento progresivo de las cantidades de Al recuperadas, al aumentarse el poder extractante de los reactivos empleados. Más detalladamente puede observarse que no existen diferencias significativas (Mann-Whitney, $\alpha=0,05$) por una parte entre el HAcO $0,11 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ y EDTA ($p=0.086$) y por otra, entre el HCl y la suma de los contenidos movilizables en la fracción soluble y en la fracción reducible del SM&T-SES ($p=0.106$). Al

emplear el test unilateral de U Mann–Whitney, todos los extractantes liberan contenidos significativamente inferiores al posterior extractante dentro de la serie, $\text{HAcO } 0,11 \text{ M} < \text{EDTA } 0,05\text{M} < \text{HAcO } 0,43 \text{ M} < \text{HCl } 0,5\text{M} \approx \text{SM\&T-SES}[\Sigma\text{F1}+\text{F2}] < \text{SM\&T-SES}[\Sigma\text{F1}+\text{F2}+\text{F3}]$, a excepción de los valores proporcionados por el HCl y el SM&T-SES $[\Sigma\text{F1}+\text{F2}]$, en cuyo caso no se observa una inferioridad significativa ($p=0,106$). En este sentido, todos los extractantes seleccionados cumplen el primer criterio al no atacar de manera significativa la matriz de aluminosilicatos (<10%) de modo que los metales liberados por los extractantes procederán de fracciones no residuales.

En cuanto al segundo criterio seleccionado, se emplearán los coeficientes de correlación no paramétrica de Spearman (r_s), los cuales permiten caracterizar las asociaciones monotónicas (lineales y no lineales) entre las recuperaciones individuales de los diferentes metales contaminantes y los contenidos de carbonatos de las distintas muestras para los diferentes agentes extractantes que tienen una limitada influencia sobre la matriz de aluminosilicatos.⁴⁹

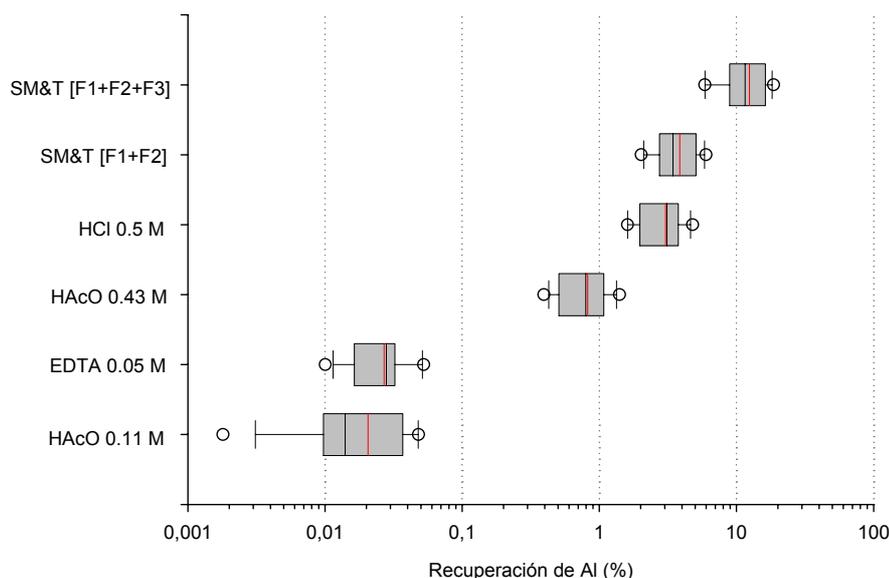


Figura 5.21. Representación estadística de los porcentajes de recuperación de Al con respecto al contenido pseudototal en los distintos extractantes empleados. El eje X se encuentra en escala logarítmica.

De este modo, únicamente se observan anticorrelaciones significativas ($\alpha=0,05$), para Cr y Pb, tal y como se aprecia en la Tabla 5.14. Esto indica que a medida que aumenta el contenido de carbonatos, los contenidos de estos metales liberados se reducen. En el caso del Cr, las anticorrelaciones se dan

para la extracción con EDTA, SM&T [$\Sigma F1+F2$] y SM&T [$\Sigma F1+F2+F3$], mientras que para Pb sólo se aprecian para la extracción representada por SM&T [$\Sigma F1+F2$]. En el caso del Pb, este hecho puede resultar crítico dado que es uno de los elementos antropogénicamente favorecidos, de modo que los resultados de la extracción secuencial considerando únicamente las dos primeras fracciones pueden encontrarse sesgados al depender de la matriz de la muestra estudiada. Por tanto, considerando el efecto de los carbonatos sólo el HAcO y el HCl liberan todos los metales, independientemente del contenido de carbonatos de las muestras.

Considerando el último de los criterios, es necesario comparar las cantidades extraídas de los distintos elementos por los diferentes agentes extractantes empleando el test de Mann-Whitney para un valor de $\alpha=0,05$. Esta evaluación nos indicará aquellos extractantes con menor capacidad para liberar un mayor contenido de elementos lábiles.

Tabla 5.14. Coeficientes de correlaciones de Spearman entre las recuperaciones de 6 metales y el contenido de carbonatos en los diferentes extractantes empleados para las 13 muestras de sedimentos.

Extractante	Al	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
0,11 M	-0.247	-0.341	-0.055	0.418	-0.148	-0.104	0.269
	(0.41) ^a	(0.25)	(0.86)	(0.16)	(0.63)	(0.73)	(0.37)
0,43 M	-0.401	-0.379	-0.451	0.148	-0.027	-0.12	0.154
	(0.17)	(0.20)	(0.12)	(0.63)	(0.93)	(0.69)	(0.62)
EDTA	-0.170	-0.346	-0.753	-0.352	-0.346	-0.137	0.302
	(0.58)	(0.25)	(0.003)	(0.24)	(0.25)	(0.65)	(0.32)
HCl	-0.324	-0.440	-0.308	-0.082	-0.220	-0.077	0.236
	(0.28)	(0.13)	(0.31)	(0.79)	(0.47)	(0.80)	(0.44)
SM&T-SES F1+F2	-0.390	-0.236	-0.725	-0.324	-0.467	-0.566	-0.280
	(0.19)	(0.44)	(0.005)	(0.28)	(0.11)	(0.044)	(0.35)
SM&T-SES F1+F2+F3	0.393	-0.313	-0.758	0.027	-0.340	-0.214	-0.170
	(0.18)	(0.30)	(0.003)	(0.93)	(0.25)	(0.48)	(0.58)

^a Los valores en paréntesis representan el valor p para el test de Spearman, los valores estadísticamente significativos se encuentran en negrita.

A partir de la Figura 5.22, en el caso del Cd, puede apreciarse que de forma generalizada, prácticamente no hay diferencias entre los contenidos extraídos por los distintos extractantes. De hecho, no existen diferencias significativas entre el HAcO 0,11 mol·L⁻¹ y el HAcO 0,43 mol·L⁻¹ (8.9% vs. 9.3%) ($p=0,555$); el HAcO 0,43 mol·L⁻¹ y el HCl 0,5 mol·L⁻¹ (9.3% vs. 11.8%) ($p=0,086$); y el HCl 0,5 mol·L⁻¹ y SM&T [$\Sigma F1+F2$] (11.8% vs. 11.3%) ($p=0,778$). De forma generalizada, las recuperaciones de

Cd empleando EDTA (5.1%) son significativamente inferiores al resto de extractantes, mientras que considerando el SM&T [$\Sigma F1+F2+F3$] (16.7%), los contenidos extraídos son significativamente superiores al resto de extractantes. A pesar de que con frecuencia el Cd es un elemento fácilmente extraíble y sería de esperar una recuperación similar a la observada para el Zn, se aprecia que dichas recuperaciones de Cd son bastante reducidas. La explicación debe atribuirse a la distribución del Cd pseudototal derivada de la fraccionación de las muestras, donde se aprecia que el Cd es un elemento con características de inmovilidad asociado a la fracción residual, de aquí la incapacidad del extractante para la degradación de fracciones menos lábiles y recuperar un mayor contenido de Cd. En el caso de los elementos favorecidos antropogénicamente (Cu, Pb y Zn), su distribución en fracciones más lábiles, facilita la degradación de dichas fracciones a las que se encuentran asociados y de ahí la mayor recuperación.

En el caso del Cr, la dependencia de los contenidos extraídos en función del contenido de carbonatos de las muestras sugiere considerar únicamente aquellos extractantes independientes del contenido de carbonatos, es decir los extractantes ácidos. En estos casos, las cantidades extraídas con HAcO 0,11 mol·L⁻¹ respecto a las de HAcO 0,43 mol·L⁻¹ (0.4% vs. 2.9%) y HCl 0,5 mol·L⁻¹ (0.4% vs. 7.6%) son significativamente inferiores ($p < 0.001$).

Para Cu se aprecia la similitud entre las extracciones de HAcO 0,43 mol·L⁻¹ y EDTA 0,05 mol·L⁻¹ (21.6% vs. 16.8%) por una parte y las de HCl 0,5 mol·L⁻¹ y SM&T [$\Sigma F1+F2+F3$] (44.1% vs. 54.0 %) por otra. De hecho, no existen diferencias significativas, ($p=0,086$ y $p=0,144$) respectivamente. En cuanto a la extracción con HAcO 0,11 mol·L⁻¹ (4.7%), de forma generalizada se extraen cantidades significativamente inferiores a las del resto de extractantes. En el caso del HCl 0,5 mol·L⁻¹ resulta destacable que se extraigan cantidades significativamente superiores a las del SM&T [$\Sigma F1+F2$] (44.1% vs. 27.7 %) ($p=0,019$). En este último caso, el mayor poder extractante del HCl (mayor acidez) produce la extracción superior, sin producir un ataque a la fracción residual, Figura 5.21.

Para Ni, en la Figura 5.22 puede extraerse la apreciación de que no existen diferencias significativas entre el HAcO 0,11 mol·L⁻¹ y el HAcO 0,43 mol·L⁻¹ (11.0% vs 13.8 %) o el SM&T [$\Sigma F1+F2$] (11.0% vs. 14.5%) ($p=0,209$, $p=0,317$ respectivamente). De igual modo sucede para el HAcO 0,43 mol·L⁻¹ con respecto al HCl 0,5 mol·L⁻¹ y el SM&T [$\Sigma F1+F2$] (13.8% vs. 13.9% y 14.5% respectivamente) ($p=0,317$, $p=0,858$). Similarmente sucede para la extracción con HCl 0,5 mol·L⁻¹ y la del SM&T [$\Sigma F1+F2$] (13.9% vs 14.5%) ($p=0,415$).

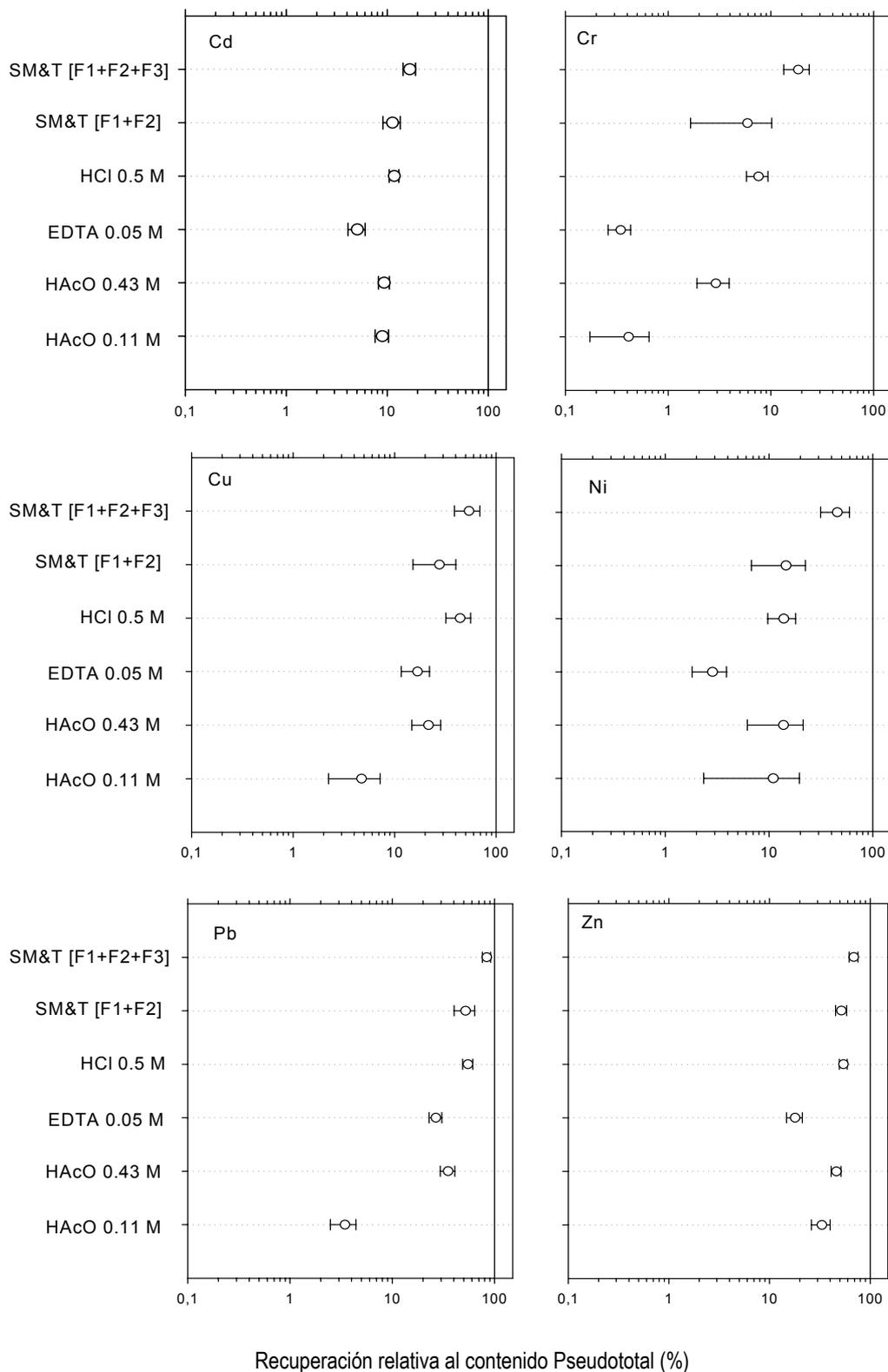


Figura 5.22. Recuperación media relativa a los contenidos pseudototales de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn en función de los extractantes empleados. El eje de las X se encuentra en escala log₁₀.

En cuanto a las extracciones con EDTA (2.9%) y las del SM&T [$\Sigma F1+F2+F3$] (45.4%) sucede lo mismo observado para el Cd con anterioridad. Es decir, la baja extractabilidad del Ni al emplear EDTA, a pesar de una elevada constante de formación ($\log K=18.6$), debe asociarse a la incapacidad del extractante de atacar las fracciones en las que preferentemente se encuentra este elemento, es decir las fracciones residuales.

La comparación de los diferentes extractantes en el caso del Pb, únicamente indica que no existen diferencias significativas entre las extracciones con HCl 0,5 mol·L⁻¹ y SM&T [$\Sigma F1+F2$] (54.8% vs. 52.0%) ($p=0,739$). Otras tendencias destacables son que el HAcO 0,11 mol·L⁻¹ libera cantidades significativamente inferiores al resto de extractantes (3.5%), mientras que el SM&T [$\Sigma F1+F2+F3$] libera cantidades significativamente superiores (83.8%) al resto de extractantes.

Considerando el caso del Zn, puede apreciarse que no existen diferencias significativas entre la extracción del SM&T [$\Sigma F1+F2$] y las de HAcO 0,43 mol·L⁻¹ y HCl 0,5 mol·L⁻¹ respectivamente (51.9% vs. 46.2% y 54.3 % respectivamente) ($p=0,106$, $p=0,427$). Para este metal al igual que para Ni y Cd, las extracciones más reducidas son las de EDTA (18.8%), mientras que las más elevadas son las de SM&T [$\Sigma F1+F2+F3$] (68.8%), aunque estas últimas, no presentan una superioridad tan notoria con respecto al resto de extractantes, como si sucede en el resto de metales.

Sin embargo, la existencia de diferencias significativas no significa la ausencia de correlaciones entre las cantidades liberadas de algunos elementos empleando diferentes extractantes. De hecho, a partir de los datos expuestos en la Tabla 5.15, teniendo en cuenta las limitaciones expuestas debido a la dependencia del contenido de carbonatos y considerando sólo aquellos elementos cuya concentración se encuentra antropogénicamente favorecida en el estudio de los sedimentos de la C-58 (Cd, Cu, Pb y Zn), puede observarse la existencia de correlaciones significativas. Así, sólo se consideran aquellos extractantes que liberan de forma general cantidades significativas de los elementos considerados, en este caso, no se consideran las extracciones con HAcO 0,11 mol·L⁻¹ y la de EDTA 0,05 mol·L⁻¹. El hecho más significativo y destacable resulta que tanto la extracción con HAcO 0,43 mol·L⁻¹ como la extracción con HCl 0,5 mol·L⁻¹ para los elementos considerados presenten una correlación tan elevada con la suma de contenidos movilizables empleando el SM&T-SES.

No obstante, en el caso del HAcO 0,43 mol·L⁻¹, al extraerse unas concentraciones más reducidas que en el SM&T [$\Sigma F1+F2+F3$], la correlación más apropiada, dado unas cantidades totales liberadas más

similares, sería la que presenta con el SM&T $[\Sigma F1+F2]$. Como ejemplo de estas correlaciones se presenta en la figura 6.23 las correlaciones significativas para los elementos favorecidos antropogénicamente entre la extracción con HCl y la suma de los contenidos movilizables SM&T-SES $[\Sigma F1+F2+F3]$.

Tabla 5.15. Coeficientes de correlación de Spearman para las cantidades liberadas de los elementos favorecidos antropogénicamente empleando diferentes extractantes.

		HAcO 0,43 M	HCl 0,5 M	SM&T [F1+F2]	SM&T [F1+F2+F3]
Cd	HAcO 0,43 M	1,000	-	-	-
	HCl 0,5 M	0,967	1,000	-	-
	SM&T [F1+F2]	0,780	0,819	1,000	-
	SM&T [F1+F2+F3]	0,819	0,852	0,967	1,000
Cu	HAcO 0,43 M	1,000	-	-	-
	HCl 0,5 M	0,835	1,000	-	-
	SM&T [F1+F2]	0,692	0,659	1,000	-
	SM&T [F1+F2+F3]	0,698	0,780	0,670	1,000
Pb	HAcO 0,43 M	1,000	-	-	-
	HCl 0,5 M	0,973	1,000	-	-
	SM&T [F1+F2]	<i>Afectado por el contenido de carbonatos</i>			
	SM&T [F1+F2+F3]	0,951	0,973	0,857	1,000
Zn	HAcO 0,43 M	1,000	-	-	-
	HCl 0,5 M	0,945	1,000	-	-
	SM&T [F1+F2]	0,868	0,824	1,000	-
	SM&T [F1+F2+F3]	0,868	0,863	0,956	1,000

^a En negrita los valores significativos para $\alpha=0,05$

En global y considerando los criterios establecidos en un inicio, la extracción con HCl 0,5 M puede considerarse como la mejor aproximación para determinar contenidos movilizables de metales pesados mediante un test rápido y eficiente (1 hora), empleando un procedimiento simple con unos costes reducidos. Por otra parte, dicho test, se caracteriza por un mínimo ataque sobre la matriz de aluminosilicatos, unas recuperaciones de los metales independiente del contenido de carbonatos de las muestras y unas altas recuperaciones de los metales correlacionadas con los contenidos totales movilizables representados por el SM&T $[\Sigma F1+F2+F3]$. No obstante, carece de la información adicional que proporciona el SM&T-SES acerca de la asociación de los elementos contaminantes existentes con respecto a las fracciones presentes en los sedimentos. Por otro lado, sería necesario el desarrollo de materiales de referencia certificados con contenidos certificados de distintos metales empleando una extracción con HCl, con el fin de validar dicho procedimiento. Esta estandarización a través de un proceso de armonización podría convertir dicho test en un procedimiento a integrar en los estudios de

monitorización de contaminantes, hecho para el que dispone de un gran potencial al proporcionar resultados medioambientales significativos comparables globalmente.

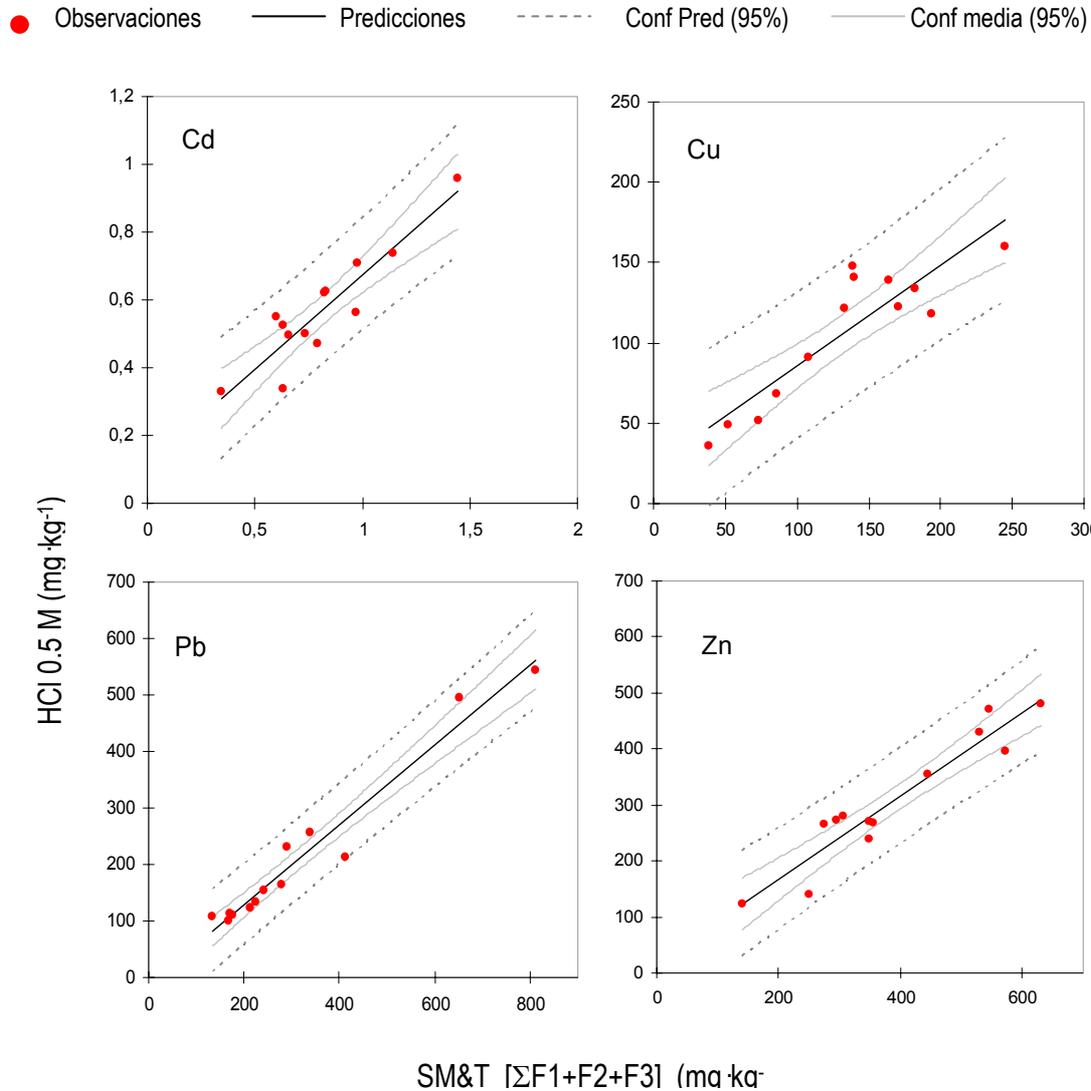


Figura 5.23. Representación de la correlación existente entre las concentraciones de los metales favorecidos antropogénicamente en las muestras de la C-58 para los extractos de HCl y la suma de los contenidos movilizables (SM&T-SES [$\Sigma F1+F2+F3$]).

5.4. CONCLUSIONES

La aplicación del SM&T-SES sobre las muestras de sedimento depositadas sobre la calzada de la C-58 han permitido considerar las distintas etapas del procedimiento analítico, desde el muestreo, hasta la obtención de los resultados, pasando por el pretratamiento de las muestras, la caracterización de éstas, el análisis de los extractos, el tratamiento estadístico de los resultados y la obtención de las conclusiones más significativas, identificando los posibles inconvenientes en cada una de las distintas

etapas. El estudio de las muestras de sedimentos depositados ha permitido diagnosticar la existencia de una contaminación antropogénicamente favorecida, principalmente de Cd, Cu, Pb y Zn, en el tramo central de la autopista estudiada. Mientras, elementos como el Cr y Ni, muestran un grado de contaminación mínimo, reflejando una contribución mayoritariamente litogénica. No obstante, al ser un primer acercamiento, son necesarios estudios adicionales acerca de la variación temporal, así como la dispersión de los contaminantes, tanto en profundidad, como en distancia con respecto al punto de muestreo. Adicionalmente, dentro de dichos estudios pueden considerarse otros contaminantes de creciente interés como son los metales del grupo del platino (PGEs), aplicando o desarrollando nuevos SES que permitan evaluar su fraccionación.

En cuanto al estudio propuesto, el empleo de parámetros específicos, tales como los valores guía ECGs, los factores de enriquecimiento o los porcentajes de labilidad, han permitido una corrección de factores tales como la variabilidad geoquímica que afecta a la estimación del riesgo ambiental real representado por los elementos estudiados. En conjunción con los datos obtenidos en las diferentes fracciones de los SES, dichos parámetros permiten mejorar la apreciación del contenido real disponible, de forma que se obtienen indicaciones normalizadas geoquímicamente con respecto al contenido real movilizable, indicando la necesidad de la actuación puntual sobre ciertas muestras del tramo estudiado. Dicha actuación, surge como consecuencia de que algunas muestras presenten valores superiores a los valores guía de intervención empleados por la legislación holandesa, fundamentalmente para Pb y Cu.

En cuanto al empleo de las extracciones simples, se ha observado que los extractantes blandos, dadas las concentraciones liberadas, quedan limitados al estudio de muestras medioambientales de alta contaminación. Mientras, por otra parte se ha observado una mayor eficacia en la extracción mediante procesos de acidificación que por los procesos de complejación para la mayoría de metales, aunque en algunos casos, dicho predominio depende de la acidez del extractante empleado.

Adicionalmente, se ha observado la existencia de una correlación notable para los elementos favorecidos antropogénicamente con respecto a la extracción proporcionada por las diferentes fracciones de los SES. Destacables resultan las correlaciones para el HCl $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ y el HAcO $0,43 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ con respecto a la suma de los contenidos movilizables por el SES. Dicha correlación y por tanto la aplicabilidad derivada, supone una reducción de costes de análisis, laboriosidad y error inducido por la transmisión y la acumulación de errores de procedimiento atribuibles a cualquier proceso secuencial.

Con ello, dicho procedimiento, puede ser empleado como un test de monitorización rutinario en los laboratorios analíticos para efectuar, por ejemplo, las necesitadas medidas de control de las muestras estudiadas en la C-58 en referencia a la contaminación de Cu, Pb y Zn, agilizando en gran parte la evaluación del posible impacto ambiental asociado a dichos contaminantes. En el caso que estos resultados sean positivos, los SES pueden aplicarse para obtener la información relativa a las asociaciones de dichos elementos con respecto a las fracciones presentes en los suelos o sedimentos contaminados, información que puede ser clave a la hora de diseñar y seleccionar tratamientos de remedio.

BIBLIOGRAFÍA

- ¹ Van Bohemen, H.D., Janssen, W.H., 2003. *Environ. Manage.* 31(1), 50.
- ² Ardakani, A.F., 1984. *Ecotox. Environ. Safety* 8, 152.
- ³ Lee, P.K., Touray, J.L., Baillif, P., Idelfonse, J.P., 1997. *Sci. Total Environ.* 201, 1.
- ⁴ Morrison, G.M.P., 1988. *Water Res.* 22(11), 1417.
- ⁵ Morrison, G.M.P., Revitt, D.M., Ellis, J.B., 1989. *Sci. Total Environ.* 80, 267.
- ⁶ Young, T.M., Heeraman, D.A., Sirin, G., Asbaugh, L.L., 2002. *Environ. Sci. Technol.* 36, 2484.
- ⁷ Sahib, A., Hawker, D., 1996. *Sci. Total Environ.* 187, 105.
- ⁸ Pagotto, C., Remy, N., Legret, M., Le Cloirec, P., 2001. *Environ. Technol.* 22, 307.
- ⁹ Sutherland, R.A., 2003. *Environ. Pollut.* 121, 229.
- ¹⁰ Harrison, R.M., 1979. *Sci. Total Environ.* 11, 89.
- ¹¹ Sartor, J.D., Gaboury, D.R., 1984. *Sci. Total Environ.* 33, 171.
- ¹² Sutherland, R.A., Tolosa, C.A., 2000. *Environ. Pollut.* 110, 483.
- ¹³ Latimer, J.S., Hoffman, E.J., Hoffman, G., Fasching, J.L., Quinn, J.G., 1990. *Water, Air, Soil Pollut.* 52, 1.
- ¹⁴ Sutherland, R.A., 2003. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 44, 430.
- ¹⁵ Föstner, U. 1998. *Integrated Pollution Control*. Ed. Weissbach, A, Boeddicker, H. Springer-Verlag, Berlin.
- ¹⁶ Smolders, E., Degryse, F., 2002. *Environ. Sci. Technol.* 36, 3706.
- ¹⁷ Sansalone, J.J., Buchberger, S.G., 1997. *J. Environ. Engin.* Feb 1997, 134.
- ¹⁸ Muschack, W., 1990. *Sci. Total Environ.* 93, 419.
- ¹⁹ Amrhein, C., Strong, J.E., Mosher, P.A., 1992. *Environ. Sci. Technol.* 26, 703.
- ²⁰ Portier, K.M., 2001. *Environ. Foren.* 2, 155.
- ²¹ Paciga, J.J., Jervis, R.E., 1976. *Environ. Sci. Technol.* 10(2), 1124.
- ²² Sutherland, R.A., Tack, F.M.G., 2000. *Sci. Total Environ.* 256, 103.
- ²³ Akhter, M.S., Madany, I.M., 1993. *Water, Air, Soil Pollut.* 66, 111.
- ²⁴ Sutherland, R.A., 2002. *Environ. Geol.* 39(6), 611.
- ²⁵ Fakayode, S.O., Olu-Owolabi, B.I., 2003. *Environ. Geol.* 44, 150.
- ²⁶ Stone, M., Marsalek, J., 1996. *Water, Air, Soil Pollut.* 87, 149.
- ²⁷ Madrid, L., Díaz-Barrientos, E., Madrid, F., 2002. *Chemosphere* 49, 1301.
- ²⁸ García, R., Millán, E., 1998. *Chemosphere* 37(8), 1615.
- ²⁹ Nriagu, J.O., 1990. *Sci. Total Environ.* 92, 13.

-
- ³⁰ Hewitt, C.N., Rashed, M.B., 1992. *Water Res.* 26, 311.
- ³¹ Ward, N.I., Brooks, R.R., Roberts, E., Boswell, C.R., 1977. *Environ. Sci. Technol.* 11, 917.
- ³² Turer, D.G., Maynard, J. B. 2003. *Clean Techn. Environ. Pol.* 4, 235.
- ³³ Trefry, J.H., Metz, S., Trocine, R.P., 1985. *Science* 230, 439.
- ³⁴ White, K.D., Tittlebaum, M.E., 1985. *J. Environ. Eng.* 111, 161.
- ³⁵ Loring, D.H., 1990. *Mar. Chem.* 29, 155.
- ³⁶ Loska, K., Cebula, J., Pelczar, J., Wiechula, D., Kwapiulinski, J., 1997. *Water, Air, Soil Poll.* 93, 347.
- ³⁷ Lee, D.S., Garland, J.A., Fox, A.A., 1994. *Atmos. Environ.* 28, 2691.
- ³⁸ Horowitz, A.J., Elrick, K., Callender, E., 1988. *Chem. Geol.* 67, 17.
- ³⁹ Sutherlnad, R.A., 2000. *Environ. Geol.* 39(6), 611.
- ⁴⁰ Kemp, A.L.W., Thomas, R.L., Dell, C.I., Jaquet, J.M., 1976. *J. Fish. Res. Board Can.* 33, 440.
- ⁴¹ Helz, G.R., 1976. *Geochim. Cosmochim. Acta* 41, 527.
- ⁴² Rule, J.H., 1986. *Environ. Geol. Water Sci.* 8, 209.
- ⁴³ Helmers, E., 1996. *Chemosphere* 33(3), 405.
- ⁴⁴ Dannecker, W., Au, M., Stechmann, H., 1990. *Sci. Total Environ.* 93, 385.
- ⁴⁵ Fergusson, J.E., Ryan, D.E., 1984. *Sci. Total Environ.* 33, 49.
- ⁴⁶ Misealides, P., Samara, C., Georgopoulos, M., Kouimtzi, Th., 1989. *Toxicol. Environ. Chem.* 14 (6), 191.
- ⁴⁷ Ogunsola, O.J., Oluwole, A.F., Asubiojo, O.I., Olaniyi, H.B., Akeredolu, F.A., Akanle, O.A., Spryrou, N.M., Ward, N.I., Ruck, W., 1994. *Sci. Total Environ.* 146/147, 175.
- ⁴⁸ Chester, R., Voutsinou, F.G., 1981. *Mar. Pollut. Bull.* 12(3), 84.
- ⁴⁹ Sutherland, R.A., 2001. *Environ. Foren.*, 2, 265.
- ⁵⁰ Hamilton, R.S., Revitt, D.M., Warren, R.S., 1984. *Sci. Total Environ.* 33, 59.
- ⁵¹ Ho, M.D., Evans, G.J., 2000. *Environ. Sci. Technol.* 34, 1030.
- ⁵² Harrison, R.M., Laxen, D.P.H., Wilson, S.J., 1981. *Environ. Sci. Technol.* 15 (11), 1378.
- ⁵³ Sutherland, R.A., Tack, F.M.G., Tolosa, C.A., 2000. *J. Environ. Qual.* 29, 1431.
- ⁵⁴ Lee, P.K., Touray, J.C., 1998. *Water Res.* 32(11), 3425.
- ⁵⁵ Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979. *Anal. Chem.*, 51, 844.
- ⁵⁶ Gibson, M.G., Farmer, J.G., 1984. *Sci. Total Environ.* 33, 49.
- ⁵⁷ Fergusson, J.E., Ryan, D.E., 1994. *Sci. Total Environ.* 34, 101.
- ⁵⁸ Wang, W.H., Wong, M.H., Leharne, S., Fisher, B., 1998. *Environ. Geochem. Health* 20, 185.
- ⁵⁹ Evans, E., Ma, M., Kingston, L., Leharne, S., 1992. *Environ. Int.* 18, 153.

-
- ⁶⁰ Serrano, B., Leharne, S., 1997. *Environ. Geochem. Health* 19, 89.
- ⁶¹ Sahuquillo, A., Rigol, A., Rauret, 2002. *J. Environ. Monit.* 4, 1003.
- ⁶² Lebourg, A., Sterckeman, T., Ciesielski, H., Proix, N., 1998. *J. Environ. Qual.* 27, 584.
- ⁶³ Gupta, S.K., Aten, C.F., 1993. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 51, 47.
- ⁶⁴ Lebourg, A., Sterckeman, T., Ciesielski, H., Proix, N., Gómez, A., 1988. *Environ. Technol.* 19, 243.
- ⁶⁵ Pueyo, M., López-Sánchez, J.F., Rauret, G., 2002. *Anal. Chim. Acta* 504, 217.
- ⁶⁶ Peters, R.W., Shem, L., 1995. *Metal Speciation and Contamination of Soil*. Ed. Allen, H.E., Huang, C.P., Bailey, G.W., Bowers, A.R., Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, USA.
- ⁶⁷ Rauret, G., 1995. *Harmonization of leaching/extraction tests*. Ed. Vander Sloot, H.A., Allen, H.E., Huang, C.P., Bailey, G.W., Bowers, A.R., Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, USA.
- ⁶⁸ Pickering, W.F., 1986. *Ore. Geol. Rev.* 1, 83.
- ⁶⁹ Sutherland, R.A., 2002. *Applied. Geochem.* 17, 353.
- ⁷⁰ Barona, A., Aranguiz, I., Elías, A., 2001. *Environ. Pollut.* 113, 79.
- ⁷¹ Sahuquillo, A., Rigol, A., Rauret, G., 2003. *Trends Anal. Chem.* 22(3), 152.

CAPÍTULO 6

ESTUDIOS DE READSORCIÓN Y REDISTRIBUCIÓN

Índice del Capítulo 6: Estudios de readsorción y redistribución.

6. ESTUDIOS DE READSORCIÓN Y REDISTRIBUCIÓN	324
6.1. INTRODUCCIÓN.....	324
6.1.1. Aproximaciones al estudio de la readsorción	325
6.1.1.1. Fases modelo sintéticas.....	325
6.1.1.2. Sedimentos naturales dopados con fases modelo sintéticas.....	326
6.1.1.3. Método de la adición estándar	327
6.1.2. Objetivo específico	329
6.2. READSORCIÓN EN EL BCR-SES.....	329
6.2.1. Fraccionación de CRMs empleando el BCR-SES.....	330
6.2.2. Readsorción en el BCR-SES convencional.....	332
6.2.3. Readsorción en el BCR-SES acelerado por procesos monoetapa.....	336
6.3. READSORCIÓN EN EL SM&T-SES	340
6.3.1. Fraccionación de CRMs empleando el SM&T-SES	341
6.3.2. Readsorción y redistribución en el SM&T-SES convencional	345
6.3.3. Readsorción en las variantes aceleradas del SM&T-SES.....	355
6.3.3.1. Readsorción en el SM&T-SES acelerado por procesos monoetapa	355
6.3.3.2. Readsorción en el SM&T-SES acelerado por ultrasonidos.....	355
6.3.4. Readsorción en muestras reales. Aplicación del SM&T-SES convencional y la variante acelerada por procesos monoetapa.....	355
6.4. CONCLUSIONES	355
BIBLIOGRAFÍA	355

6. ESTUDIOS DE READSORCIÓN Y REDISTRIBUCIÓN

“En la naturaleza no hay castigos ni premios, solo consecuencias”

Proverbio chino

6.1. INTRODUCCIÓN

A pesar de ciertos inconvenientes, de entre los que cabe destacar la falta de selectividad de los reactivos extractantes empleados o la redistribución de los metales liberados en las diferentes fracciones, los SES siguen siendo ampliamente utilizados. La falta de selectividad se debe a que muchos extractantes empleados para disolver selectivamente una fracción en particular son capaces de atacar otras fracciones.¹ Esta falta de selectividad resulta en una asociación incorrecta de los metales con las fases geoquímicas. Por otro lado, la redistribución surge como consecuencia de la readsorción de los metales sobre fracciones que no han sido completamente disueltas o bien sobre nuevas superficies expuestas durante el proceso de extracción.¹⁻³ En cualquier caso, la afinidad de las fracciones remanentes hacia los metales lixiviados y la inhibición de estas fracciones, en función del reactivo extractante empleado, controlan el grado de redistribución, el cual se encuentra influenciado tanto por el pH, como por el potencial redox. Tanto la selectividad de los reactivos extractantes como los fenómenos de readsorción deben explicarse en base al equilibrio de adsorción de los cationes metálicos entre los diferentes constituyentes de los suelos y sedimentos.⁴

Mientras los problemas de readsorción pueden ser en parte solventados, la falta de selectividad de los extractantes se convierte en un problema de difícil solución. Únicamente, modificando los SES pueden solventarse, p.e., extrayendo los cationes adsorbidos como paso previo a la disolución de las fases.⁵ En definitiva, el fenómeno de la readsorción provoca una modificación de la fraccionación real o natural de las muestras en estudio, derivando en posibles sub o sobreestimaciones de las cantidades que realmente pueden movilizarse y por tanto ser biodisponibles.⁶

6.1.1. APROXIMACIONES AL ESTUDIO DE LA READSORCIÓN

La evaluación del grado de readsorción y redistribución de los distintos SES se ha llevado a cabo mediante diferentes aproximaciones experimentales. Fundamentalmente cabe destacar tres metodologías, la utilización de fases modelo sintéticas, el empleo de sedimentos naturales dopados con fases modelo sintéticas y el método de la adición estándar. Estas aproximaciones se detallan en los siguientes apartados.

6.1.1.1. FASES MODELO SINTÉTICAS

Esta aproximación se basa en la generación de fases geoquímicas modelo a partir de componentes puros, tales como la calcita, los óxidos amorfos o cristalinos de hierro, la hausmannita, los ácidos húmicos o la caolinita. Estas fases, con el fin de representar una aproximación a las fases análogas naturales existentes en suelos y sedimentos, pueden ser empleadas como entidades separadas o combinadas. Posteriormente, las fases generadas son dopadas con soluciones de metales pesados para evaluar el grado de readsorción. Esta aproximación es empleada dado que las fases pueden sintetizarse con bastante pureza y no se encuentran sujetas a los procesos de erosión típicos de los suelos y sedimentos naturales. Al ser de una complejidad inferior a la existente en los suelos y sedimentos naturales, estas fases no buscan proporcionar información del suelo o sedimento natural sino de procesos que ocurren en ciertas fases.

Un ejemplo de esta aproximación experimental es el estudio realizado por Kheboian y Bauer,⁷ donde se observó una redistribución significativa de Cu, Pb y Zn al utilizar el SES de Tessier. Especialmente significativa resultó la readsorción de Pb sobre los óxidos de Fe favorecida incluso a pH bajos durante las diferentes etapas de los SES.⁸ No obstante, ésta solo es significativa cuando las concentraciones de Pb son elevadas. Este comportamiento también ha sido observado para Cu y Zn.^{9,10} Irene M.C., et al,¹¹ empleando el mismo SES, llegan a la conclusión de que el SES es una herramienta útil a nivel cualitativo pero no a nivel cuantitativo dados los problemas de redistribución. Sin embargo, los

problemas de readsorción y redistribución son comunes a todos los SES, como el de Meguellati¹² o el del BCR.¹³

6.1.1.2. SEDIMENTOS NATURALES DOPADOS CON FASES MODELO SINTÉTICAS

Buscando una mayor representatividad de los sedimentos y suelos naturales, se modificó la aproximación anterior, combinando fases modelos sintéticas con suelos o sedimentos naturales. Con ello, se intenta mimetizar las interacciones naturales existentes entre las diferentes fases geoquímicas que componen los sistemas naturales y los metales liberados en el proceso de extracción. En definitiva, se persigue estudiar la readsorción empleando sustratos similares a los naturales, aunque bajo condiciones controladas. De forma general, las fases sintetizadas se equilibran apropiadamente con sedimentos o suelos naturales siendo sometidos a un proceso de envejecimiento acelerado. Posteriormente y al igual que en la aproximación anterior, el sistema artificial que se genera es dopado con los metales de interés a fin de evaluar el grado de readsorción. No obstante, la representatividad de estos sistemas generados artificialmente sigue difiriendo de los sistemas naturales.

Un ejemplo de la segunda aproximación experimental es la propuesta por Ajayi y Vanloon.¹⁴ En ella se proporcionan lugares o posiciones de enlace desocupados donde los metales liberados durante la extracción pueden readsorberse. Sin embargo, al localizarse estas posiciones en más de una fracción modelo, surge la falta de selectividad de los extractantes empleados. Las readsorciones detectadas, principalmente de Cr, Pb y Zn, se atribuyen a los óxidos de Fe y Mn así como a la fase orgánica. No obstante, en muchos casos, la redistribución estudiada siguiendo esta aproximación no es tan significativa como inicialmente se sugirió.⁷ Otro estudio considerando esta aproximación sobre el SES de Tessier,¹⁵ evalúa la readsorción y redistribución de Cd pero empleando suelos naturales. En este caso, se determinó que la estabilidad de Cd es superior en el rango de pH-E_h, comparado con Cu, Pb y Zn. Esto favorece su permanencia en la disolución extractante en vez de su readsorción sobre las fracciones remanentes. Otro ejemplo empleando esta aproximación es el expuesto por Whalley et al,¹⁶ en el que se emplean fases minerales individuales que con antelación han sido equilibradas con agua de mar artificial dopada con contenidos variables de metales. En este caso, se observó el comportamiento de fases como los ácidos húmicos y la ferryhidrita, las cuales, liberaron metales en las primeras etapas del BCR-SES en contra de lo esperado, viéndose afectada la selectividad de los extractantes.

Al igual que en el caso de la aproximación de las fases modelos, la síntesis de estos sistemas artificiales, es objeto de una amplia crítica.^{17,18} El principal inconveniente que presentan es cierta incoherencia debido a la propia aproximación. Es decir, la mezcla de una fase modelo sintética dopada con fases naturales no dopadas, genera un sistema inestable. Las trazas de metal añadidas tienden a redistribuirse de forma natural entre las diferentes fases del sedimento en busca de las condiciones de equilibrio, incluso en ausencia de extractante. Esta redistribución dependerá de la fuerza relativa de enlace de cada componente para el elemento en cuestión, así como, del número de posiciones de enlace disponibles para cada componente.¹⁹

Por otra parte, problemas experimentales como pueden ser un muestreo o pretratamiento inapropiado, una preservación, el secado o una atmósfera de trabajo incorrecta, pueden resultar factores más influyentes en los fenómenos de readsorción y redistribución, que no las limitaciones de los procedimientos de extracción.²⁰ Es decir, las fases modelo difieren significativamente de los sedimentos naturales, por lo que en cierto modo, se introduce en el sistema un error importante que favorece la readsorción y redistribución de los metales.

6.1.1.3. MÉTODO DE LA ADICIÓN ESTÁNDAR

Dados los inconvenientes que presentan las anteriores aproximaciones experimentales, una aproximación más apropiada, es el método de la adición estándar. En ella se emplean sedimentos o suelos originales, es decir, no se introducen cambios en forma de fases modelo. Sobre estas matrices naturales se adicionan soluciones dopantes de metales con concentraciones inferiores a las cantidades que se extraen de forma "natural" mediante un SES convencional. Este hecho es empleado para evitar confusiones, como por ejemplo, la introducción de errores que deriven el sistema hacia la redistribución de los metales o la alteración del equilibrio que se establece durante el proceso de extracción.²¹ Por otra parte, la concentración de los extractantes debería ajustarse al tipo y concentraciones de la muestra evaluada.

Esta aproximación es empleada por Rendell et al,²¹ al estudiar los efectos de parámetros como el pH, los agentes reductores, complejantes, oxidantes, intercambiadores catiónicos o el tiempo de extracción, sobre la readsorción de Cd, Cu y Pb al emplear los extractantes típicos de los SES. La influencia del pH en los procesos de readsorción también es considerada por Bermond et al, aplicando la misma aproximación,²² justificando que si se desean procedimientos de extracción libres de readsorción, la selectividad de los reactivos se verá afectada ya que son necesarios reactivos ácidos con $\text{pH} < 2$. El

método de la adición estándar también es empleado por Tipping et al,²³ para determinar la readsorción y redistribución de Pb entre los óxidos de hierro al emplear como extractante el cloruro de hidroxilamina. Dicha readsorción se atribuye al pH final del extracto. En este trabajo, la redistribución de las cantidades readsorbidas de Pb, se corroboró empleando un análisis de microsonda electrónica (EPMA) combinado con difracción de rayos X. Para Gómez Ariza et al,²⁴ el método de la adición estándar sirve para evaluar la readsorción de diferentes metales al emplear el SES de Tessier para fraccionar sedimentos de río. En dichos estudios se determina que la readsorción se ve influenciada individualmente para cada elemento dependiendo del contenido de materia orgánica, óxidos de Fe y Mn, así como la distribución del tamaño de partícula de los sedimentos. Como solución, se sugiere la necesidad de modificar los SES empleando reactivos capaces de contrarrestar los problemas de readsorción, dependiendo, de las características mineralógicas de las muestras analizadas.²⁵

En cualquier caso, la existencia de estos inconvenientes calificados como artefactos de los SES, debe ser estudiada. En algunos casos, se ha propuesto contrarrestar el fenómeno de la readsorción mediante el uso combinado de agentes complejantes, como el ácido nitrilotriacético o criptandos, aunque éstos, se encuentran limitados por el contenido de hausmannita y ácido húmico de las muestras reales.²⁶ En otros casos,^{27,28} el ácido nitrilotriacético se muestra como un reactivo que puede mejorar la exactitud del método de extracción al reducir los procesos de adsorción y no disolver significativamente las fases presentes, a pesar de encontrarse a concentraciones elevadas. De ello se deduce que la redistribución sólo llegará a ser importante en el caso de muestras altamente contaminadas con cantidades elevadas de adsorbentes naturales, como por ejemplo la materia orgánica. En cualquier caso, el empleo de otros agentes complejantes dependerá de la constante de estabilidad de los complejos que se formen con los iones implicados.

En definitiva, son múltiples las variantes y las propuestas para comprender y enmendar el problema de la readsorción y redistribución en los SES. De este modo, siguiendo la aproximación que implica la mínima alteración del sistema natural que conforman los suelos y sedimentos, es decir el método de la adición estándar, se intenta evaluar el fenómeno de la readsorción y redistribución, tanto en las dos variantes convencionales del SES armonizado (BCR-SES y SM&T-SES), así como en las variantes aceleradas mediante procesos monoetapa o por ultrasonidos. Dicho estudio se efectuará empleando los SES sobre distintos CRMs representativos de diferentes matrices de origen geológico, así como sobre muestras reales, en busca de determinar el grado y la importancia de los fenómenos de readsorción y redistribución.

6.1.2. OBJETIVO ESPECÍFICO

Teniendo en cuenta la evolución de la metodología descrita con anterioridad, el presente capítulo se centra en el estudio de los fenómenos de readsorción y redistribución que afectan a los SES, concretamente al BCR-SES y al SM&T-SES así como a sus variantes aceleradas por ultrasonidos o procesos monoetapa. Dicha evaluación se efectuará empleando el método de la adición estándar (fortificaciones) sobre una serie de CRMs, matrices de composición homogénea certificada y tamaño de partícula controlado. Este hecho, reducirá en gran medida posibles fuentes de variabilidad que podrían resultar contraproducentes al evaluar dichos fenómenos de readsorción, induciendo errores experimentales que puedan generar interpretaciones incorrectas.

Para la consecución de este objetivo es necesario describir ciertos detalles metodológicos específicos, de la determinación de la magnitud de los procesos de readsorción de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn, los cuales se detallan a continuación. Previamente a la evaluación de esta readsorción, es necesario llevar a cabo el SES convencional para elucidar las concentraciones de los metales extraídos en cada fracción. A partir de estos resultados, se establecen las cantidades de cada elemento que deben añadirse para cada etapa del SES. Las adiciones se efectúan bien sobre la muestra inicial o sobre el residuo generado por la etapa previa a la fracción cuya readsorción se quiere evaluar. El dopaje se efectúa antes de que comience el proceso de extracción. Se emplean pequeñas cantidades (50-300 μ l) de soluciones stock de los diferentes metales, acidificadas y de concentración conocida. Se evitan adiciones superiores al 90% de las cantidades obtenidas mediante el proceso convencional. Estas adiciones representan una solución de compromiso entre una medida de la readsorción con una precisión aceptable y la preservación de las condiciones normales de extracción.¹⁰ El grado de readsorción se evalúa a partir de la Ecuación 6.1 considerando la diferencia entre los extractos fortificados y sin fortificar normalizada mediante la cantidad añadida.

$$\% R_{\text{readsorción}} = \frac{[HM_{\text{añadido}}] - ([HM_{\text{fortificado}}] - [HM_{\text{sin fortificar}}])}{[HM_{\text{añadido}}]} \times 100 \quad \text{Ecuación 6.1}$$

6.2. READSORCIÓN EN EL BCR-SES

Mientras los estudios de readsorción se han centrado fundamentalmente en el estudio del SES de Tessier,^{7,14,15} son pocos los que han considerado este fenómeno sobre el BCR-SES.^{8,29} En los estudios en los que se ha procedido a la evaluación de la readsorción en el BCR-SES, principalmente sobre muestras reales, éstos se han llevado a cabo empleando aproximaciones distintas a las del método de

adición estándar. Por una parte, estos estudios presentan los inconvenientes propios de las aproximaciones de las fases modelos, mientras que por otro, la existencia de errores experimentales pone en duda los resultados obtenidos en cuanto al grado de readsorción determinado.

Con el objetivo de controlar posibles errores experimentales que afecten a la evaluación del grado de readsorción, se consideraron pérdidas de analito distintas a las características del procedimiento de extracción. Para ello, se realizaron experimentos de blancos, empleando los mismos agentes extractantes dopados con las mismas cantidades que las empleadas en los experimentos del estudio de readsorción en las distintas etapas, pero, sin introducir muestra o residuo de una etapa de fraccionación previa. Los resultados obtenidos mostraron que no se producían pérdidas de analito significativas por adsorción sobre las paredes de los tubos de centrifuga durante la extracción.

Adicionalmente, el análisis de las aguas de lavado entre extracciones, empleado como control de posibles pérdidas de metales, no mostró cantidades significativas de ninguno de ellos, demostrando que este factor es despreciable y por otra parte, no es necesario guardar dichas soluciones. Esta observación se encuentra en concordancia con lo determinado por M.D. Ho y G.J. Evans.³⁰

6.2.1. FRACCIONACIÓN DE CRMs EMPLEANDO EL BCR-SES

Una de las principales limitaciones de este estudio es el reducido número de matrices que presentan resultados certificados o indicativos de fraccionación empleando el BCR-SES. Sólo se conoce la existencia de una matriz de referencia, el BCR 601, el cual será empleado en este estudio y en concreto se utilizarán los valores certificados a largo plazo dadas las razones expuestas en el apartado 3.2.2.1. Los otros dos CRMs empleados, BCR 701 y 483, carecen de valores indicativos o certificados para la fraccionación del BCR-SES. No obstante, las prácticamente inexistentes diferencias operacionales con respecto a la primera fracción del SM&T-SES, de la que si se poseen resultados certificados o indicativos para ambos CRMs, pueden permitir realizar un estudio efectivo del fenómeno de la readsorción en la fracción soluble en ácido del BCR-SES. Para el resto de etapas y elementos, los resultados pueden considerarse válidos a nivel cualitativo en aquellos casos en que la trazabilidad para el BCR 601 es óptima dado que los experimentos se realizan en la misma serie de extracciones.

En este punto, es necesario recordar las limitaciones impuestas por la carencia de resultados certificados o indicativos de Cr y Cu en la fracción reducible, Cr, Cu y Zn en la fracción oxidable, además de la falta de trazabilidad observada para Pb en la fracción reducible para el BCR 601, tal y

como se describe en el apartado 3.2.2.2. Por ello, al no poder validar la extracción y no poder confirmar la existencia de readsorción sin que ésta sea confundida con problemas experimentales, no se proporcionan porcentajes de readsorción para estos elementos en las mencionadas etapas para los distintos CRMs. Los resultados de la fraccionación convencional empleada para determinar las concentraciones dopantes en las diferentes fracciones del BCR-SES, se expone en la Tabla 6.1, representándose en la Figura 6.1 los patrones de fraccionamiento correspondientes para los distintos elementos con el fin de facilitar una mejor visualización de dicho fraccionamiento.

Tabla 6.1. Fraccionación de los distintos CRMs empleados [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$] para evaluar la readsorción empleando el BCR-SES. Los resultados experimentales se expresan como media \pm intervalo de confianza. $n=8$, excepto BCR 483 $n=4$.

CRM/Fracción	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
BCR 601						
Ácido sol.	4.1 ± 0.13	0.39 ± 0.03	9.6 ± 0.5	8.2 ± 0.8	2.3 ± 0.8	252 ± 7
Reducible	3.34 ± 0.09	1.40 ± 0.07	6.34 ± 0.4	5.1 ± 0.5	19.1 ± 0.9	165 ± 2
Oxidable	1.70 ± 0.09	19.8 ± 0.8	116 ± 4	6.5 ± 0.9	98 ± 4	127 ± 8
Residual	0.76 ± 0.04	131 ± 8	101 ± 4	61 ± 3	167 ± 5	286 ± 5
BCR 701						
Ácido sol.	7.1 ± 0.5	2.4 ± 0.2	50 ± 2	16.2 ± 0.4	3.5 ± 0.2	203 ± 4
Reducible	2.3 ± 0.2	7.2 ± 0.5	27 ± 2	10.2 ± 0.7	21.7 ± 1.4	51.1 ± 1.5
Oxidable	0.99 ± 0.05	160 ± 9	115 ± 6	44 ± 2	51 ± 2	47 ± 2
Residual	1.73 ± 0.06	103 ± 6	93 ± 4	36.0 ± 1.2	68 ± 3	166 ± 5
BCR 483						
Ácido sol.	9.1 ± 0.5	9.7 ± 0.3	14.9 ± 0.8	18.0 ± 0.3	0.70 ± 0.04	410 ± 20
Reducible	18.7 ± 0.8	19.5 ± 0.6	16.2 ± 0.3	15.3 ± 0.4	10.1 ± 0.7	213 ± 13
Oxidable	8.3 ± 0.6	2642 ± 140	321 ± 34	30 ± 2	311 ± 12	225 ± 14
Residual	0.77 ± 0.03	120 ± 5	9.9 ± 0.5	0.50 ± 0.02	180 ± 8	138 ± 5

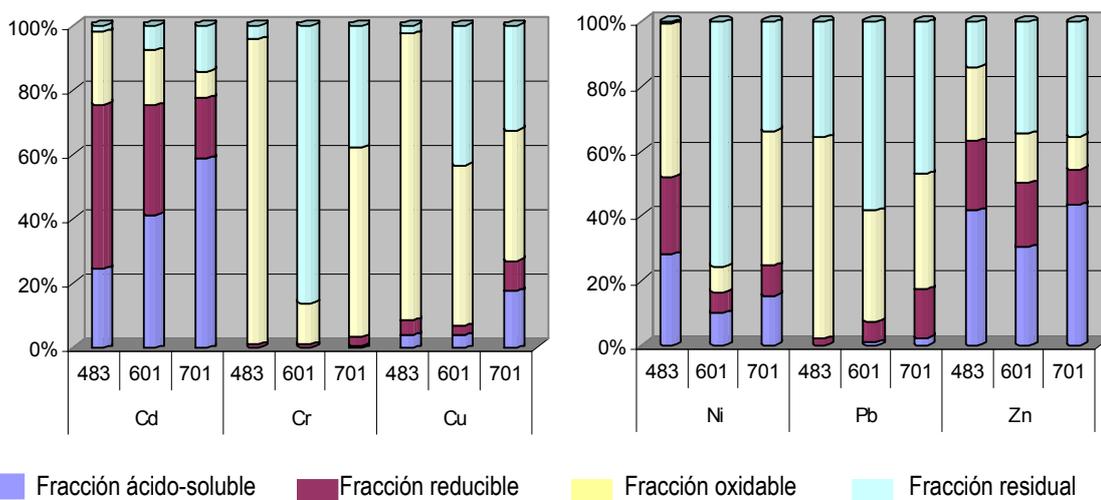


Figura 6.1. Fraccionación de los distintos CRMs empleando el BCR-SES. BCR 483 (483), BCR 601 (601), BCR 701 (701).

A partir de los patrones de fraccionamiento puede deducirse que la movilidad más elevada de los elementos considerados es la expuesta por Cd y Zn, independientemente de la matriz considerada, al encontrarse en un porcentaje considerable en la primera fracción. Contrariamente, Cr, Cu y Pb presentan un carácter más residual y se encuentran fundamentalmente distribuidos en las fracciones oxidable y residual. Finalmente, Ni presenta más similitud a los elementos con carácter residual que a los movilizables, aunque en el caso del BCR 483, la distribución es prácticamente idéntica a la presentada por Cd.

6.2.2. READSORCIÓN EN EL BCR-SES CONVENCIONAL

A partir de los datos expuestos en la Tabla 6.2, en relación al extractante empleado, puede observarse que la readsorción para aquellos elementos trazables, disminuye al aumentar el poder extractante del reactivo, es decir, las readsorciones más elevadas se aprecian al emplear ácido acético, con la excepción de Cd en la fracción oxidable. Éste, es incapaz de mantener en solución las cantidades liberadas de los metales en la fracción soluble en ácido como consecuencia de la presencia de las superficies activas en el residuo generado que forman parte de las fases residual, oxidable y reducible, lo que favorece la readsorción sobre estas fases. Este hecho ha sido considerado como uno de los factores que juega un papel fundamental en la readsorción observada en la fracción soluble en ácido.¹ Comparativamente, tanto el cloruro de hidroxilamina, como la combinación de peróxido de hidrógeno y acetato de amonio, permiten reducir en gran medida el fenómeno de la readsorción.

Evaluando más detalladamente los metales estudiados, para Cd puede apreciarse que mientras el material que dispone de contenidos certificados, el BCR 601, no presenta una readsorción significativa, tanto en la fracción soluble en ácido como en la fracción reducible, los otros dos CRMs indican una ligera readsorción en la primera fracción, mientras que en el caso del BCR 483 sólo se observa una ligera readsorción en la fracción reducible. La readsorción en la fracción soluble en ácido está bien identificada y diferenciada de un posible error experimental dado lo descrito en el apartado 6.2.1. Por otra parte, los porcentajes de readsorción observados son similares a los detectados por Ho y Evans al evaluar mediante radiotrazadores la readsorción de Cd en otro CRM, concretamente el SRM 2710. A partir de estos estudios, es lógico asumir que la fracción reducible sea la principal responsable de dicha readsorción.⁶

En el caso de la fracción reducible, la carencia de valores certificados o indicativos, no permite afirmar que el 12% de readsorción observado para el BCR 483 venga derivado de óxidos de hierro o manganeso inatacados o coloides de materia orgánica en suspensión que puedan readsorber las cantidades liberadas en la fracción reducible. La alta variabilidad de los valores de readsorción obtenidos puede contribuir a que dicha readsorción pueda ser confundida con el error experimental.

Tabla 6.2. Cantidades añadidas [M(μ g)] y porcentajes de readsorción [Read(%)] (expresados como media \pm intervalo de confianza) de los diferentes metales, en los distintos CRMs empleados, al evaluar la readsorción en el BCR-SES. n=3

ETAPA	CRM	Cd		Cr		Cu	
		M(μ g)	Read (%)	M(μ g)	Read (%)	M(μ g)	Read (%)
Fracción soluble en ácido	BCR 601	1.1	n.s. ^a	0.2	52.6 \pm 1.3	2.8	82.4 \pm 1.3
	BCR 701	2.0	16.8 \pm 1.3	0.6	81.5 \pm 1.4	13	29.0 \pm 1.2
	BCR 483	2.5	16.5 \pm 1.2	2.5	64.0 \pm 1.3	4.5	72.6 \pm 1.2
Fracción reducible	BCR 601	0.8	n.s.	n.c. ^b	-	n.c.	-
	BCR 701	0.7	n.s.	-	-	-	-
	BCR 483	4.5	12.2 \pm 1.3	-	-	-	-
Fracción oxidable	BCR 601	0.5	30.1 \pm 1.3	n.c.	-	n.c.	--
	BCR 701	0.4	48.0 \pm 1.4	-	-	-	-
	BCR 483	2.2	8.5 \pm 1.2	-	-	-	-

ETAPA	CRM	Ni		Pb		Zn	
		M(μ g)	Read (%)	M(μ g)	Read (%)	M(μ g)	Read (%)
Fracción soluble en ácido	BCR 601	2.2	n.s.	0.9	93.7 \pm 1.3	56	29.4 \pm 1.2
	BCR 701	4.0	n.s.	0.9	53.0 \pm 1.2	55	10.8 \pm 1.3
	BCR 483	4.8	25.4 \pm 1.2	0.2	86.9 \pm 1.2	119	35.0 \pm 1.3
Fracción reducible	BCR 601	1.5	n.s.	n.t. ^c	-	47	n.s.
	BCR 701	2.7	n.s.	-	-	16	n.s.
	BCR 483	3.7	13.1 \pm 1.3	-	-	60	10.4 \pm 1.5
Fracción oxidable	BCR 601	1.8	n.s.	29	10.1 \pm 1.3	n.c.	-
	BCR 701	12	10.1 \pm 1.3	15	14.2 \pm 1.4	-	-
	BCR 483	8.0	6.3 \pm 1.2	85	7.2 \pm 1.3	-	-

^a n.s.) Porcentaje de readsorción no significativo < 5%

^b n.c.) Elemento sin contenido certificado/indicativo, impide evaluar la readsorción

^c n.t.) Elemento no trazable, impide evaluar la readsorción

En el caso de la fracción oxidable, la readsorción es especialmente notable para el BCR 601 y 701, mientras que en el BCR 483 es ligeramente significativa. Considerando únicamente el caso del material con contenidos certificados, la readsorción puede atribuirse por una parte a la existencia de posiciones de enlace en la fracción residual que pueden secuestrar iones Cd de la solución extractante, a pesar de que la cinética de este proceso, conlleve más de 16 horas.¹⁵ Por otra parte, la falta de reproducibilidad del BCR-SES³¹ y la pH-dependencia de los contenidos liberados de los distintos elementos en la fracción reducible, pueden afectar, de forma que no toda la fracción reducible sea disuelta y parte del

extractante de la fracción oxidable se consume disolviendo la fracción reducible remanente. Esto implica que resta fracción oxidable sin disolver la cual puede jugar un papel importante en la readsorción. Sin embargo, el Cd es uno de los elementos menos afectados por el pH de la solución extractante de la fracción reducible, ver apartado 3.2.2.2., por lo que posiblemente, la fracción residual sea la principal causante de los porcentajes de readsorción observados en la fracción oxidable. De forma general, un factor que puede contribuir a que el Cd sea uno de los elementos que permanece disuelto en las soluciones extractantes bajo condiciones que provocan readsorciones significativas de Cu, Pb o Zn, es atribuible a que el ión Cd es más estable en solución dentro de un rango pH-Eh más amplio que el resto de elementos.^{15,32}

Para Cr, la ausencia de valores trazables, tanto para la fracción reducible como para la oxidable impide la evaluación del fenómeno de readsorción en dichas fracciones. Esta carencia del BCR 601 repercute en los BCRs 701 y 483. No obstante, en el caso de la fracción soluble en ácido, la cual dispone de una trazabilidad confirmada, pueden observarse unos porcentajes de readsorción bastante significativos. En el caso del BCR 601, considerando lo reducido de la cantidad liberada y los errores experimentales asociados a una determinación por ICP-MS empleando la tecnología de CCT, pueden conducir a que el porcentaje detectado pueda ser erróneo. En el resto de casos, los porcentajes obtenidos son similares a los descritos por Gómez Ariza et al., al evaluar sedimentos ricos en óxidos de hierro empleando el SES de Tessier.²⁵ La característica asociación de este elemento de reducida labilidad y movilidad, con las fracciones residuales, podrían explicar la readsorción apreciada.

Al igual que en el caso del Cr, para Cu, la ausencia de resultados certificados y la imposibilidad de evaluar la trazabilidad con respecto a una referencia, impide considerar el fenómeno de la readsorción tanto en la fracción reducible como en la fracción oxidable. En el caso de la fracción soluble en ácido, la conocida afinidad de Cu por la fracción oxidable, concretamente por los ácidos húmicos,³³ así como la elevada constante de formación de complejos con quelatos orgánicos,^{24,34,35} puede ser responsable de los porcentajes de readsorción obtenidos. En el caso del BCR 483, la elevada readsorción puede asociarse a un elevado contenido de materia orgánica, 30%. No obstante, el BCR 601, presenta un porcentaje de readsorción superior al del BCR 483, a pesar de que el contenido de materia orgánica es inferior, 5%. En este caso hay que considerar la insaturación de las posiciones de enlace de las fracciones remanentes, de forma que en el caso del BCR 601, en el que la carga contaminante es más reducida que en el BCR 483, se favorece la readsorción. Similarmente, en el BCR 701, a pesar de un

contenido de materia orgánica elevado, 10 %, la mayor carga contaminante y por tanto la concentración del dopaje empleado, puede ser suficiente como para que no se produzca la readsorción.

Para Ni, otro elemento de reducida labilidad y distribución principalmente residual, se aprecia que al igual que para Cd, los porcentajes de readsorción son bastante reducidos. Así, mientras que sólo el BCR 483 presenta una readsorción significativa en las dos primeras fracciones, en la fracción oxidable, únicamente el BCR 601 no presenta readsorción. No obstante, los valores observados en la tercera fracción son muy poco significativos. La readsorción observada para el BCR 483 hay que atribuirla a su elevado contenido de materia orgánica, de modo similar a lo observado por Gómez Ariza et al., en sedimentos de río.²⁴

Otro de los elementos que presenta elevados porcentajes de readsorción es el Pb, especialmente en la fracción soluble en ácido. En el caso del Pb, esta elevada readsorción en la fracción soluble en ácido, es consistente con la conocida capacidad del Pb para asociarse con diferentes componentes geoquímicos, especialmente sobre óxidos de hierro.^{36,37} Dicha asociación se efectúa bien a través de complejos superficiales o por procesos de coprecipitación.^{38,39} Este es un proceso que se encuentra favorecido incluso a pHs ácidos.^{8,40} La readsorción causada fundamentalmente por los óxidos de hierro, se confirma al emplear radiotrazadores, donde se observa que parte de Pb readsorbido en la fracción soluble en ácido, es completamente liberado en la fracción reducible.⁴¹ Sin embargo, no solo los óxidos de hierro son los responsables de este fenómeno, sino que también, la hausmanita (un óxido de manganeso) o los ácidos húmicos, pueden favorecer la readsorción. Es decir, componentes inalterados durante la extracción de la fracción soluble en ácido, pueden jugar un papel importante en la readsorción de este elemento. Así, una reducción del tiempo de contacto entre el extractante y la muestra reduciría en gran medida el proceso de readsorción, proceso éste que transcurre en un breve periodo de tiempo si se compara con otros fenómenos de readsorción sobre diferentes superficies.²⁶ Sin embargo, el tiempo de contacto juega un papel importante, y en el caso del Pb frente a otros elementos que presentan una cinética de liberación más lenta, la reducción del tiempo de extracción conllevaría la extracción deficiente de esos otros elementos.⁴²

En el caso de la fracción reducible, la carencia de resultados certificados o indicativos de Pb en los distintos CRMs, impide verificar la trazabilidad y por tanto no permite validar una ausencia generalizada de readsorción en los distintos CRMs sin confundirla con un posible error experimental. Sin embargo, la readsorción de Pb del 10% observada en el BCR 601, puede ser debida a especies orgánicas

adsorbidas, las cuales se conoce que pueden actuar como agentes secuestrantes y readsorbentes de Pb. De hecho, la complejación de metales por parte de sustancias orgánicas en disolución es un proceso perfectamente posible, lo que unido a la posible precipitación de especies húmicas liberadas en soluciones a $\text{pH} < 5$, explicaría la readsorción observada.²¹ No obstante, dicha readsorción dependerá en gran medida del porcentaje de materia orgánica que presenten las muestras y su carga contaminante, es decir, de la saturación de la fracción oxidable.⁴¹

Finalmente, en el caso de la fracción oxidable se observa una readsorción reducida para los BCRs 601 y 701, ligeramente superior a la observada para el BCR 483. En cualquier caso, la carencia de posiciones de enlace en el residuo generado, así como una retención en los microporos de los silicatos residuales a través de un proceso controlado por difusión,⁵ dificulta la readsorción de Pb, lo que por otra parte explica los porcentajes observados.

En el caso del Zn, la fracción oxidable carece de resultados certificados que permitan validar el BCR-SES y por tanto la evaluación del fenómeno de la readsorción se limita a las dos primeras fracciones del SES. En la fracción soluble en ácido, tras Pb, Cu y Cr, los porcentajes de readsorción más elevados, son los expuestos por el Zn. En este caso, se observa una tendencia contraria a la descrita por Gómez Ariza et al.,²⁴ ya que para los CRMs estudiados, aumenta el porcentaje readsorbido de Zn al aumentar las cantidades liberadas en la primera fracción. La diferencia estriba en que Gómez Ariza et al., emplean sedimentos altamente contaminados que presentan una saturación de los posibles puntos de adsorción. De este modo, pequeñas cantidades de Zn liberadas pueden ser adsorbidas y determinar un alto porcentaje de readsorción, mientras que elevadas cantidades de Zn permanecerán en solución al no disponer de posiciones de adsorción, diagnosticando por tanto una readsorción reducida. En el caso de la fracción reducible, únicamente el BCR 483 muestra una ligera readsorción, lo que al igual que en el caso del Cu y Pb puede atribuirse al elevado contenido de materia orgánica y la formación de complejos relativamente estables entre ácidos húmicos y el Zn.⁹

6.2.3. READSORCIÓN EN EL BCR-SES ACELERADO POR PROCESOS MONOETAPA

Una vez evaluado el grado de readsorción en el BCR-SES convencional, es necesario considerar el efecto de las fracciones inatacadas sobre los porcentajes de readsorción de los distintos elementos en las diferentes fracciones, al emplear el BCR-SES acelerado mediante procesos monoetapa, descrito en el apartado 2.7.7. Un aumento significativo de la readsorción como consecuencia de dichas fases, podría invalidar la aplicación de esta variante acelerada. Este estudio es de especial interés, dado que

la variante acelerada del BCR-SES por procesos monoetapa, no ha sido caracterizada con respecto a los procesos de readsorción.

Al igual que en el caso del BCR-SES convencional, la evaluación de la readsorción se efectúa de modo análogo al procedimiento convencional, siguiendo la misma metodología, empleando la Ecuación 6.1 y los mismos CRMs. La principal diferencia se centra en un dopaje efectuado siempre sobre la muestra inicial, pero empleando diferentes cantidades dopantes dependiendo de la fracción en la que se estudia la readsorción. Las cantidades dopantes empleadas, son deducidas de las cantidades liberadas al emplear el SES convencional. Sin embargo, como paso previo al estudio de la readsorción, fue necesario evaluar la trazabilidad con respecto a distintos CRMs, tal y como se describe en el apartado 3.2.3.1, resumiéndose la fraccionación obtenida en la Tabla 6.3.

Tabla 6.3. Fraccionación de los distintos CRMs empleados para evaluar la readsorción empleando el BCR-SES acelerado por procesos monoetapa. Resultados expresados como media \pm intervalo de confianza. [mg kg^{-1}]. $n=4$.

CRM/Fracción	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
BCR 601						
Ácido sol.	4.1 \pm 0.13	0.39 \pm 0.03	9.6 \pm 0.5	8.2 \pm 0.8	2.3 \pm 0.8	252 \pm 7
Reducible	3.2 \pm 0.2	<i>n.c.</i> ^a	<i>n.c.</i>	5.1 \pm 0.6	<i>n.t.</i> ^b	162 \pm 5
Oxidable	1.91 \pm 0.10	<i>n.c.</i>	<i>n.c.</i>	<i>n.t.</i>	<i>n.t.</i>	<i>n.c.</i>
BCR 701						
Ácido sol.	7.1 \pm 0.5	2.4 \pm 0.2	50 \pm 2	16.2 \pm 0.4	3.5 \pm 0.2	203 \pm 4
Reducible	4.0 \pm 0.5	7.9 \pm 0.8	22.7 \pm 0.9	14.1 \pm 1.1	22.9 \pm 1.2	53.4 \pm 4
Oxidable	0.67 \pm 0.09	159 \pm 8	108 \pm 6	45 \pm 3	43 \pm 3	49 \pm 2
BCR 483						
Ácido sol.	9.1 \pm 0.5	9.7 \pm 0.3	14.9 \pm 0.8	18.0 \pm 0.3	0.70 \pm 0.04	410 \pm 20
Reducible	19.3 \pm 0.7	22.3 \pm 0.9	17.2 \pm 0.5	14.4 \pm 0.6	9.4 \pm 0.3	205 \pm 8
Oxidable	8.0 \pm 0.5	2498 \pm 165	298 \pm 23	29.3 \pm 0.8	295 \pm 10	214 \pm 9

^a No certificado, no se evalúa la fraccionación para evitar interpretaciones erróneas de readsorción

^b No trazable al método convencional

La misma serie de limitaciones citadas con anterioridad para el proceso convencional restringen también el estudio en el SES acelerado. Es decir, la carencia de resultados indicativos o certificados que permitan evaluar la readsorción sin que sea confundida con errores experimentales o falta de eficiencia del procedimiento de extracción acelerado, así como la reducción del número de elementos trazables al BCR 601, el único material de referencia que posee valores certificados empleados para validar el SES acelerado. De este modo, considerando únicamente aquellos elementos y fracciones trazables a un valor de referencia, se procede a evaluar el fenómeno de la readsorción en los procesos monoetapa. Concretamente los elementos y etapas en estudio son, todos los elementos en la fracción

soluble en ácido, Cd, Ni y Zn en la fracción reducible y sólo Cd en la fracción oxidable, que son los elementos validables.

Sin embargo y como consecuencia de la similitud del proceso monoetapa con respecto al proceso convencional, principalmente debido a la igualdad operacional y al hecho de no introducir artefactos adicionales en la primera etapa de la variante acelerada, el estudio se reduce a considerar el grado de readsorción en la fracción reducible y oxidable. En lo referente a los porcentajes de readsorción observados para los distintos elementos en la fracción soluble en ácido, éstos han sido discutidos con anterioridad, en el apartado 6.2.2. A partir de la comparativa en términos de porcentaje de readsorción para el SES convencional y el SES monoetapa, expuestos en la Tabla 6.4, pueden apreciarse las diferencias existentes entre ambos SES para los elementos trazables en la fracción reducible y en la oxidable.

En el caso del cadmio, en general se observa un aumento de la readsorción en el proceso acelerado con respecto al porcentaje obtenido por el método convencional. De hecho las diferencias son significativas para todos aquellos casos que se consideran a excepción del BCR 483 en la fracción oxidable. No obstante, las diferencias observadas son bastante reducidas si se tiene en cuenta el orden de magnitud del porcentaje de readsorción, con la excepción del BCR 701 en ambas fracciones. En este CRM, al no ser comparable la fraccionación acelerada a la obtenida convencionalmente, la interpretación de los porcentajes de readsorción puede resultar errónea.

Otro de los elementos para el que es posible evaluar la readsorción en el SES acelerado es el níquel. Al igual que en el caso del Cd, se observa un aumento generalizado y significativo del porcentaje de readsorción en el SES acelerado. A pesar de ello, este aumento no es lo suficientemente considerable como para considerar que las fracciones inatacadas pueden alterar e invalidar el SES acelerado para este elemento. No obstante, esto no puede justificarse en el caso del BCR 483 dado que existe una diferencia notable en la fracción reducible, donde el SES acelerado presenta una readsorción superior. Partiendo de que para dicho CRM, ambos SES liberan cantidades de Ni comparables, es decir, que la eficacia del reactivo extractante es similar y por tanto la fracción previa que no consume el extractante, hay que atribuir a la afinidad de este elemento por las fracciones residuales, así como el elevado contenido de materia orgánica de este CRM, el porcentaje de readsorción observado en el BCR 483.

Tabla 6.4. Cantidades añadidas (μg) y porcentajes de readsorción (%) de los diferentes metales en los distintos CRMs al aplicar el BCR-SES convencional (Conv) y la variante acelerada por procesos monoetapa (Mono). Resultados expresados como media \pm intervalo de confianza. $n=3$.

			Cd		Cr		Cu	
			M(μg)	Read (%)	M(μg)	Read (%)	M(μg)	Read (%)
Fracción reducible	BCR 601	Conv	0.8	n.s.	<i>n.c.^b</i>	-	<i>n.c.</i>	-
		Mono		7.2 ± 1.4		-		-
	BCR 701	Conv	0.7	n.s.	-	-	-	
Mono	25.1 ± 1.4	-		-				
Fracción oxidable	BCR 601	Conv	0.5	30.1 ± 1.3	<i>n.c.</i>	-	<i>n.c.</i>	-
		Mono		24.8 ± 1.2		-		-
	BCR 701	Conv	0.4	48.0 ± 1.4	-	-	-	
Mono	70.3 ± 1.5	-		-				
Fracción oxidable	BCR 483	Conv	2.2	8.5 ± 1.2	-	-	-	
		Mono		10.2 ± 1.3	-	-		

			Ni		Pb		Zn	
			M(μg)	Read (%)	M(μg)	Read (%)	M(μg)	Read (%)
Fracción reducible	BCR 601	Conv	1.5	n.s.	<i>n.t.</i>	-	47	n.s.
		Mono		8.4 ± 1.5		-		6.3 ± 1.4
	BCR 701	Conv	2.7	n.s.	-	16	n.s.	
Mono	n.s.	-		40.8 ± 1.4				
Fracción oxidable	BCR 483	Conv	3.7	13.1 ± 1.3	-	60	10.4 ± 1.5	
		Mono		71.0 ± 1.5	-		58.2 ± 1.3	
	BCR 601	Conv	1.8	n.s.	29	10.1 ± 1.3	<i>n.c.</i>	-
Mono	<i>n.t.^c</i>	<i>n.t.</i>		-				
Fracción oxidable	BCR 701	Conv	12	10.1 ± 1.3	15	14.2 ± 1.4	-	
		Mono		n.s.		40.3 ± 1.4	-	
Fracción oxidable	BCR 483	Conv	8.0	6.3 ± 1.2	85	7.2 ± 1.3	-	
		Mono		10.4 ± 1.2		10.1 ± 1.2	-	

^a n.s.) Porcentaje de readsorción no significativo < 5%

^bn.c.) Elemento sin contenido certificado/indicativo, impide evaluar readsorción

^cn.t.) No trazable, impide evaluar readsorción

Para el plomo el estudio de la readsorción se centra en la fracción oxidable y únicamente a título informativo, dada la falta de trazabilidad del SES acelerado con respecto al CRM que presenta resultados certificados. En los otros CRMs, al igual que lo observado para otros metales, el proceso acelerado incrementa la readsorción de forma significativa, aunque sólo de forma notable para el BCR 701. No obstante, si se comparan las cantidades de Pb extraídas por parte de ambos SES en la fracción oxidable, ver Tabla 6.1 y la Tabla 6.3, puede apreciarse que el SES acelerado presenta una extracción deficiente la cual puede confundirse con una readsorción.

La evaluación de la readsorción de Zn se limita a la fracción reducible, donde los porcentajes de readsorción muestran la misma tendencia expresada para otros elementos, es decir un aumento de la readsorción significativo con respecto al SES convencional, aunque solo apreciable en el BCR 701 y el BCR 483, los CRMs para los que no existen contenidos certificados de Zn. De todos modos, la fraccionación por el método acelerado es comparable a la del SES convencional, por lo que es de suponer que no se introducen errores experimentales y al igual que en el caso del Ni, las fracciones inatacadas no consumen el reactivo extractante. Es por ello que la readsorción en la fracción reducible debe atribuirse, al igual que en el SES convencional, a la formación de complejos estables con ácidos húmicos.⁹

En general, el aumento de la readsorción al aplicar el SES acelerado hace inviable la aplicación del SES acelerado para elementos como Pb o Zn dependiendo de la matriz estudiada. Sin embargo, el aumento de los porcentajes de readsorción es menos significativo para Cd y Ni. Para estos elementos, la variante acelerada sufre un grado de readsorción semejante a la del proceso convencional. Por tanto, la aplicación del SES acelerado por monoetapa será válida, siempre y cuando se aplique sobre matrices de características similares a las empleadas en el presente estudio.

A la vista de los resultados obtenidos y teniendo en cuenta limitaciones como el reducido número de materiales que presenten contenidos certificados o indicativos, la falta de trazabilidad adicional de algunos elementos en la variante acelerada del SES, así como, el desconocimiento del destino de las cantidades readsorbidas, se plantea la necesidad de modificar los estudios llevados a cabo para la evaluación del fenómeno de readsorción. Para ello se empleará el SM&T-SES, el cual dispone de un mayor número de CRMs con contenidos certificados o indicativos, así como una mayor trazabilidad al emplear tanto el SES convencional como el SES acelerado por procesos monoetapa sobre diferentes matrices, ver capítulo 3.

6.3. READSORCIÓN EN EL SM&T-SES

A diferencia del BCR-SES, para el que existen algunos estudios de readsorción tal y como se citó en el apartado 6.1.2, en el caso del SM&T-SES no se han realizado estudios de readsorción. Dadas las ventajas de este SES, citadas anteriormente, no sólo el grado de readsorción sino también el porcentaje de redistribución de las cantidades readsorbidas, serán evaluados con el fin de caracterizar mejor dicho procedimiento con respecto a ambos fenómenos.

Al igual que en el BCR-SES, para el SM&T-SES se estima la magnitud de los procesos de readsorción y redistribución de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn, siguiendo la metodología de la adición estándar, tal y como se describió en el apartado 6.1.2. Los porcentajes de readsorción se estiman una vez estipuladas las concentraciones dopantes mediante el SM&T-SES convencional, descrito en el apartado 2.7.1., siguiendo la Ecuación 6.1. Mientras concentraciones dopantes reducidas permiten la evaluación del grado de readsorción, la redistribución se juzga adicionando cantidades mayores. Generalmente la cantidad añadida es un orden de magnitud superior con respecto al dopaje empleado para estimar la readsorción. Para aquellos elementos que liberan grandes cantidades en determinadas etapas (Zn o Cu), se triplican las cantidades dopantes con el fin de evitar emplear un volumen de solución dopante demasiado elevado que podría variar las condiciones normales de extracción. Los porcentajes de redistribución se estiman a partir de la diferencia entre la concentración del metal en la fracción en la que se estudia la redistribución (reducible o oxidable), (la cual, en la etapa previa, ha padecido un dopaje) y las cantidades extraídas de forma convencional en dichas fracciones, normalizando posteriormente mediante la cantidad readsorbida, tal y como se muestra en la Ecuación 6.2.

$$\%R_{redistribucion} = \frac{[HM_{redistribuido}] - [HM_{convencional}]}{[HM_{sin\ fortificar}] + [HM_{añadido}] - [HM_{fortificado}]} \times 100 \quad \text{Ecuación 6.2}$$

Tal y como se observa posteriormente, ver Tabla 6.8, el aumento de la concentración dopante no promueve un error experimental y por tanto no produce una inducción hacia la redistribución de los elementos extraídos, al obtenerse porcentajes de readsorción similares a los observados en los estudios en los que se emplean cantidades dopantes más reducidas.²¹

Al igual que en el caso del BCR-SES también se evalúan posibles errores experimentales que afecten a la determinación del grado de readsorción y redistribución como consecuencia de pérdidas de analitos distintas a las características del procedimiento estudiado. En este sentido, los resultados obtenidos mostraron que no se producían ni pérdidas de analitos por adsorción sobre las paredes de los tubos de centrifuga durante la extracción, ni tampoco en las aguas de lavado entre extracciones.

6.3.1. FRACCIONACIÓN DE CRMs EMPLEANDO EL SM&T-SES

Como con anterioridad se ha mencionado, es necesario obtener la fraccionación convencional de los diferentes CRMs, expuesta en la Tabla 6.5, como paso previo al estudio de readsorción. De la serie de CRMs empleados, algunos presentan resultados certificados, otros indicativos, ya sean obtenidos en

certificados adjuntos al CRM suministrado o a partir de la bibliografía. Mientras, otros CRMs, no presentan resultados de fraccionación ni certificados ni indicativos, tales como el BCR 141R, SRM 2709 o M6.

Tabla 6.5. Fraccionación de los distintos CRMs empleados para evaluar la readsorción y redistribución empleando el SM&T-SES. [mg·kg⁻¹]. n=4, excepto BCR 601 y 701, para los que n=8. Los resultados se expresan como media ± intervalo de confianza.

CRM/Fracción	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
BCR 601						
Ácido sol.	4.01 ± 0.14	0.39 ± 0.03	9.5 ± 0.8	8.3 ± 0.8	2.3 ± 0.2	251 ± 3
Reducible	4.2 ± 0.6	10.0 ± 0.6	72 ± 2	10.0 ± 1.4	216 ± 4	275 ± 3
Oxidable	1.52 ± 0.12	11.5 ± 1.0	76 ± 4	5.1 ± 0.5	17.3 ± 1.3	107 ± 7
Residual	0.17 ± 0.05	131 ± 6	75.5 ± 1.7	57.6 ± 1.2	51 ± 3	197 ± 7
BCR 701						
Ácido sol.	7.0 ± 0.6	2.5 ± 0.2	49 ± 2	16.4 ± 0.3	3.6 ± 0.2	202 ± 4
Reducible	3.51 ± 0.05	45.8 ± 0.3	121 ± 2	27.7 ± 0.3	120 ± 3	112 ± 2
Oxidable	0.24 ± 0.02	139 ± 3	57.4 ± 0.3	15.8 ± 0.4	10.9 ± 0.5	50 ± 2
Residual	1.33 ± 0.06	81 ± 7	54 ± 8	43.1 ± 0.9	9.3 ± 0.4	94 ± 3
BCR 483						
Ácido sol.	9.1 ± 0.5	9.8 ± 0.3	15.0 ± 0.8	18.1 ± 0.3	0.72 ± 0.04	415 ± 20
Reducible	25 ± 2	579 ± 25	135 ± 4	22.0 ± 0.2	349 ± 18	396 ± 15
Oxidable	1.07 ± 0.06	1902 ± 49	148 ± 5	6.0 ± 0.3	62 ± 3	41.7 ± 0.9
Residual	1.7 ± 0.3	300 ± 22	64 ± 2	17.7 ± 0.4	95 ± 5	133 ± 13
BCR 141R						
Ácido sol.	3.5 ± 0.4	0.18 ± 0.05	0.37 ± 0.05	5.6 ± 0.6	0.48 ± 0.07	13 ± 3
Reducible	7.0 ± 1.1	23 ± 2	9.7 ± 1.0	28 ± 2	32 ± 2	106 ± 16
Oxidable	0.41 ± 0.10	26.1 ± 0.4	6.0 ± 0.8	25 ± 5	4.6 ± 0.2	25 ± 3
Residual	1.40 ± 0.05	101 ± 4	22.9 ± 1.1	36 ± 2	8.6 ± 0.5	142 ± 9
SRM 2709						
Ácido sol.	0.060 ± 0.006	0.62 ± 0.03	0.08 ± 0.02	4.8 ± 0.2	0.47 ± 0.02	1.40 ± 0.02
Reducible	0.53 ± 0.05	4.1 ± 0.2	3.35 ± 0.11	11.2 ± 0.8	4.0 ± 0.4	11.2 ± 0.5
Oxidable	<LOD	9.14 ± 0.02	4.1 ± 0.9	39 ± 8	1.40 ± 0.02	13.5 ± 0.8
Residual	0.47 ± 0.03	125 ± 6	31.1 ± 1.5	72 ± 5	14.3 ± 1.2	93 ± 3
SRM 2710						
Ácido sol.	9.7 ± 0.2	< LOD	885 ± 10	4.4 ± 0.9	573 ± 8	1196 ± 11
Reducible	3.367 ± 0.010	1.97 ± 0.14	1214 ± 21	2.62 ± 0.09	3777 ± 5	1531 ± 31
Oxidable	0.95 ± 0.02	2.17 ± 0.13	305 ± 10	8.6 ± 0.8	258 ± 6	591 ± 6
Residual	5.8 ± 0.3	4.2 ± 0.2	278 ± 9	10.5 ± 1.4	653 ± 8	3390 ± 9
M6						
Ácido sol.	3.4 ± 0.2	0.30 ± 0.03	30.2 ± 0.7	4.6 ± 1.7	1.833 ± 0.006	683 ± 31
Reducible	1.05 ± 0.05	2.81 ± 0.16	143 ± 9	2.7 ± 0.4	226 ± 22	455 ± 37
Oxidable	<LOD	1.80 ± 0.11	83 ± 10	8.5 ± 0.7	11.0 ± 1.1	144 ± 10
Residual	7.5 ± 0.7	0.25 ± 0.02	154 ± 8	27 ± 2	1640 ± 10	658 ± 4

A pesar de la carencia de dichos valores certificados o indicativos, esto no impedirá que el análisis cualitativo verifique que el método es aplicable en el sentido operacional, al extraerse de modo simultáneo a otros CRMs que sí presentan resultados trazables a valores certificados o indicativos como es el caso de los BCRs 601,⁴³ 701,⁴⁴ 483⁴⁵ y el SRM 2710,⁴⁶ de los cuales, la trazabilidad para el

BCR 601 y 701 ha sido verificada con anterioridad en el apartado 3.2.2., mientras que para el CRM BCR 483 y el SRM 2710 puede deducirse de la Tabla 6.6, a excepción de Cr y Ni para el SRM, dado que bibliográficamente se carece de resultados. Dicho hecho, no obstante, no proporciona una confirmación cuantitativa o absoluta de la verdadera distribución de los metales dentro de los CRMs que carecen de valores certificados o indicativos.

Tabla 6.6. Valores bibliográficos de la fraccionación del BCR 483 y el SRM 2710 para efectuar la comparativa con respecto a la fraccionación obtenida en el presente estudio.

CRM/Fracción	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
BCR 483 ^a						
Ácido sol.	10.0 ± 0.8	9 ± 4	16.8 ± 0.8	18 ± 2	0.8 ± 0.7	441 ± 39
Reducible	25 ± 2	654 ± 108	141 ± 20	24 ± 3	379 ± 21	438 ± 56
Oxidable	1.2 ± 0.5	2215 ± 494	132 ± 29	5.9 ± 1.4	66 ± 22	37 ± 10
SRM 2710 ^{b,c}						
Ácido sol.	11.7 ± 0.4	-	912 ± 32	-	624 ± 14	1290 ± 25
Reducible	5.1 ± 0.2	-	1230 ± 22	-	4240 ± 75	1510 ± 13
Oxidable	1.3 ± 0.2	-	349 ± 19	-	250 ± 13	758 ± 33

^a Quevauviller et al. ⁴⁵

^bSutherland and Tack⁴⁷

^cHo and Evans³⁰

Del fraccionamiento obtenido y la representación de los correspondientes patrones de fraccionamiento expuestos en la Figura 6.2, puede apreciarse la elevada movilidad general, tanto de Cd, como de Zn, dados los importantes porcentajes de distribución que presentan ambos elementos en la fracción soluble en ácido para la mayoría de matrices. No obstante, en algunos CRMs, M6 para Cd o SRM 2709 para Zn, la distribución de los metales en la fracción residual resulta más importante. En estos casos, la asociación de dichos metales a partículas de óxidos de aluminio altamente resistentes a la extracción podría promover una gran retención en la fracción residual al actuar como un substrato para la adsorción.⁶

Por otra parte, puede observarse la asociación de Pb con la fracción reducible, tanto para suelos como para sedimentos, con la excepción del SRM 2709 y el M6, donde la distribución de Pb es mayoritariamente residual. Este comportamiento podría deberse a las reducidas cantidades pseudototales presentes en el SRM 2709, o a la asociación de este elemento con sulfuros presentes en el caso del M6. En el caso del Cu, a partir de los patrones de fraccionamiento obtenidos no se observa una distribución predominante de Cu en la fracción oxidable, a pesar de su afinidad hacia la materia orgánica y la formación de complejos con compuestos que presenten grupos funcionales tipo carboxil, carbonil o fenilhidroxil.⁴⁸ Dependiendo de la matriz considerada, se observa un predominio de la fracción reducible o de la fracción residual. Finalmente, tanto Ni como Cr, elementos de una reducida

movilidad, presentan una distribución preferente en las fracciones menos movilizables, la fracción oxidable y la residual.⁴⁹

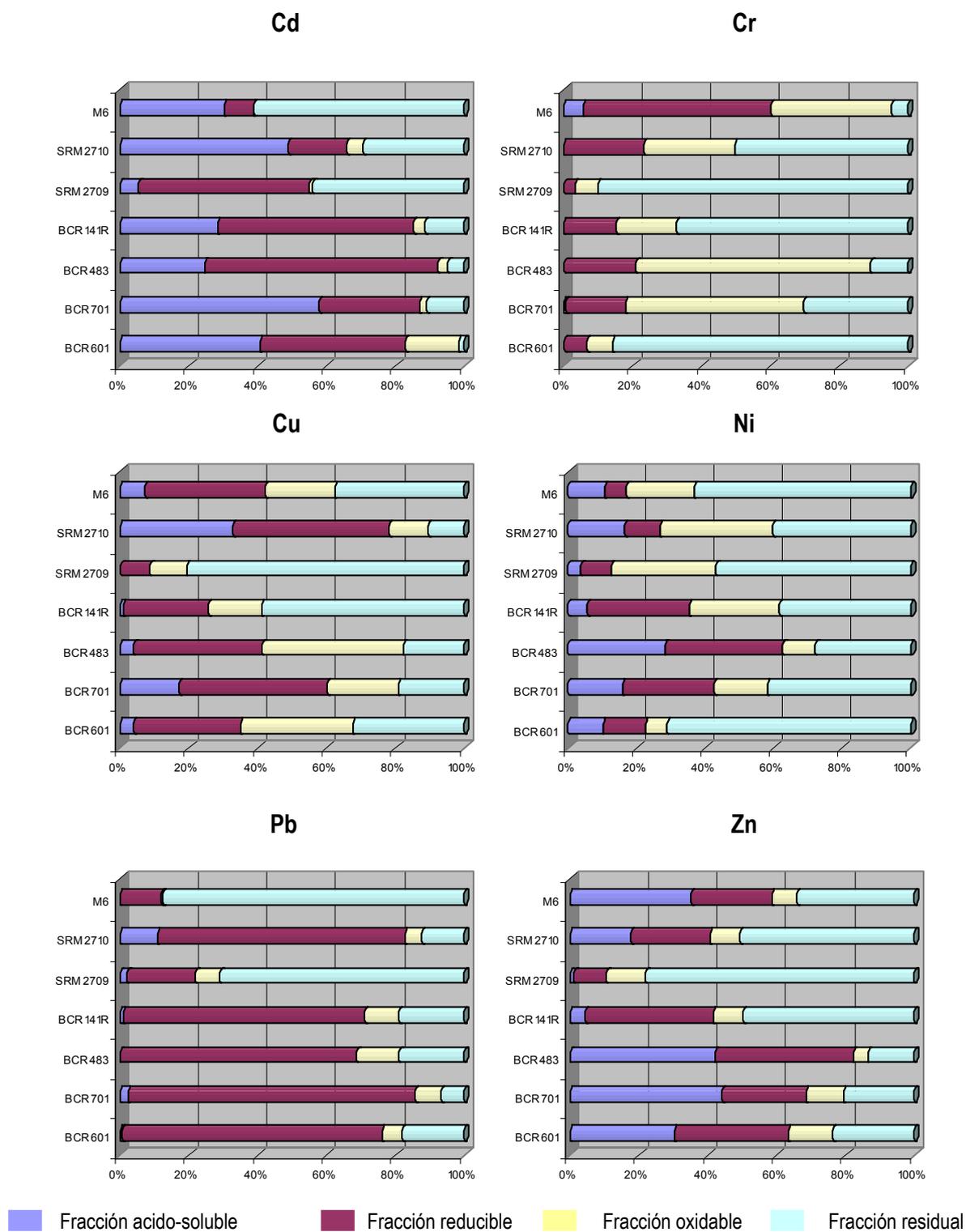


Figura 6.2. Comparativa de los patrones de fraccionación de distintos CRMs, aplicando el SM&T-SES

6.3.2. READSORCIÓN Y REDISTRIBUCIÓN EN EL SM&T-SES CONVENCIONAL

Mientras que el grado de readsorción se evalúa para todos los CRMs para los que se ha obtenido la fraccionación, el estudio de la redistribución se reduce a una selección de CRMs, de los que quedan excluidos el BCR 701, dada su matriz similar a la del BCR 601 y el BCR 483, dado un irregular tamaño de partícula, superior al que presenta el resto de CRMs, que puede influir sobre la reproducibilidad de las extracciones. Los porcentajes de readsorción obtenidos se encuentran representados en la Tabla 6.7 y la Tabla 6.8. Esta última tabla se presenta para verificar si se introduce un error experimental que pueda favorecer los procesos de readsorción y redistribución al incrementar las cantidades dopantes. Al comparar los porcentajes expuestos para los diferentes elementos en las distintas etapas, la variabilidad no supera el 10%. En ambas tablas, los porcentajes de readsorción de aquellos CRMs para los que se carece de valores certificados o indicativos que permitan verificar la trazabilidad, se presentan a título informativo, sombreados y en cursiva. Los porcentajes de redistribución de las cantidades readsorbidas en la fracción soluble en ácido y la fracción reducible, calculados empleando la Ecuación 6.2, se representan gráficamente en la Figura 6.3 y Figura 6.4, respectivamente.

Al igual que en el BCR-SES, al evaluar la readsorción en función del agente extractante empleado, ver Tabla 6.7, puede observarse que de forma general y dependiendo de la matriz, ésta disminuye al incrementarse el poder extractante del reactivo. De este modo, el ácido acético es incapaz de mantener los metales en solución produciendo una readsorción elevada para los distintos metales en los diferentes CRMs. Únicamente en nueve casos la readsorción no es significativa, es decir, se presentan recuperaciones cuantitativas (95-100%) del dopaje efectuado.⁵⁰

En el caso del cloruro de hidroxilamina o la combinación de acetato de amonio y peróxido de hidrógeno, el fenómeno de la readsorción se reduce en gran medida, apareciendo un mayor número de casos en los que la readsorción no resulta significativa, 23 y 18 casos respectivamente. Concretamente, para el cloruro de hidroxilamina, a pesar de presentar readsorciones generalizadas para Cd, Pb y Zn, únicamente para Cd en el BCR 701 y Pb en el BCR 141R, se supera un 30% de readsorción, lo que da una idea generalizada de que el fenómeno de readsorción es relativamente poco importante en la fracción reducible. Sin embargo, en el caso de la fracción oxidable, los porcentajes de readsorción revelan la importancia del fenómeno, doce casos superan el 30% de readsorción. Especialmente significativo, resulta el hecho de que los sedimentos de lago sean los que presentan los valores de readsorción más elevados para el conjunto de elementos estudiados. En estos

casos, bien una incompleta digestión de la matriz orgánica, bien la fracción residual presente, pueden jugar el papel de superficie readsorbente que induzca los porcentajes de readsorción observados.

La evaluación de la readsorción de Cd en la fracción soluble en ácido muestra dos comportamientos diferenciados. Por una parte existe una serie de CRMs para los que no hay una readsorción significativa, BCR 601, BCR 141R y el M6, mientras que para otros, aunque significativa, la readsorción es relativamente baja y uniforme (16-20%), caso de los BCRs 701, 483 y el SRM 2710. Este último SRM, presenta un porcentaje de readsorción similar al detectado por M.D. Ho en el mismo SRM empleando el BCR-SES.⁴⁹ La excepción a las bajas readsorciones de Cd en la primera fracción la representa el SRM 2709. El elevado porcentaje detectado podría atribuirse a lo reducido del dopaje y las cantidades liberadas en la primera fracción, por lo que cualquier error experimental puede ser lo suficientemente influyente como para derivar en un porcentaje erróneo. No obstante, el incremento del dopaje al estudiar la redistribución, no muestra una variabilidad del porcentaje de readsorción. A pesar de ello, la ausencia de un resultado certificado o indicativo para este SRM impide confirmar la autenticidad del porcentaje de readsorción observado. En cualquier caso, independientemente de las cantidades readsorbidas, al considerar los gráficos de redistribución expuestos en la Figura 6.3, aquellos CRMs en los que se evalúa la redistribución, SRM 2709 y 2710, redistribuyen primordialmente las cantidades readsorbidas en la fracción soluble en ácido hacia la fracción reducible.

En la segunda fracción, sólo los CRMs que tienen resultados certificados o indicativos de fraccionación, a excepción del BCR 601, muestran una readsorción significativa. Comparativamente, en estos CRMs se aprecia una disminución de la readsorción al aumentar el dopaje, probablemente como resultado de la saturación de las posiciones readsorbentes en fracciones posteriores, casos del BCR 483 y el SRM 2710. En este último SRM, la saturación se demuestra al mantenerse el porcentaje de readsorción a pesar de aumentar el dopaje para evaluar la redistribución. De hecho, el aumento del dopaje para evaluar la redistribución no implica un aumento de la readsorción. En cuanto a la redistribución de las cantidades readsorbidas, ver Figura 6.4, resulta destacable la completa redistribución hacia la fracción residual de las cantidades readsorbidas para el SRM 2710. Este hecho es entendible si se considera que el metal inicialmente adsorbido sobre posiciones superficiales de los óxidos o hidróxidos de hierro puede inmovilizarse a través de la difusión hacia sitios de adsorción internos por migración del metal o precipitación superficial, originándose estructuras cristalinas más estables.^{51,52}

Tabla 6.7. Cantidades añadidas M(μg) y porcentajes de readsorción de los diferentes metales en los distintos CRMs al aplicar el SM&T-SES. *Sombreados y en cursiva, aquellos CRMs que carecen de resultados indicativos o certificados para evaluar la validez de la fraccionación convencional.* Los resultados se expresan como media \pm intervalo de confianza. n=3.

	CRM	Cd		Cr		Cu		Ni		Pb		Zn	
		M (μg)	Read (%)										
Fracción soluble en ácido	BCR 601	1.1	n.s. ^a	0.2	51.2 \pm 1.3	2.8	82.2 \pm 1.3	2.2	n.s.	0.9	94.0 \pm 1.4	56	29.1 \pm 1.3
	BCR 701	2.0	17.2 \pm 1.2	0.6	82.9 \pm 1.3	13	29.2 \pm 1.2	4.0	n.s.	0.9	53.4 \pm 1.2	55	10.6 \pm 1.3
	BCR 483	2.5	16.1 \pm 1.2	2.5	64.7 \pm 1.3	4.5	70.6 \pm 1.2	4.8	25.0 \pm 1.2	0.2	88.7 \pm 1.4	119	33.9 \pm 1.3
	SRM 2710	2.6	19.1 \pm 1.4	n.d. ^b	-	239	n.s.	1.0	38.0 \pm 1.3	155	20.1 \pm 1.2	325	8.1 \pm 1.3
	<i>BCR 141R</i>	<i>0.9</i>	<i>n.s.</i>	<i>0.1</i>	<i>26.9 \pm 1.2</i>	<i>0.2</i>	<i>98.8 \pm 1.2</i>	<i>1.5</i>	<i>34.1 \pm 1.2</i>	<i>0.2</i>	<i>97.0 \pm 1.3</i>	<i>3.2</i>	<i>58.2 \pm 1.2</i>
	<i>SRM 2709</i>	<i>0.16</i>	<i>54.2 \pm 1.3</i>	<i>0.2</i>	<i>n.s.</i>	<i>0.1</i>	<i>76.0 \pm 1.3</i>	<i>1.3</i>	<i>n.s.</i>	<i>0.1</i>	<i>77.2 \pm 1.4</i>	<i>0.6</i>	<i>37.4 \pm 1.3</i>
	<i>M6</i>	<i>0.9</i>	<i>n.s.</i>	<i>0.1</i>	<i>80.1 \pm 1.3</i>	<i>8.2</i>	<i>53.1 \pm 1.3</i>	<i>1.2</i>	<i>n.s.</i>	<i>0.5</i>	<i>94.4 \pm 1.5</i>	<i>185</i>	<i>27.2 \pm 1.3</i>
Fracción reducible	BCR 601	1.1	n.s.	2.7	n.s.	20	n.s.	2.9	n.s.	55	n.s.	72	10.4 \pm 1.3
	BCR 701	1.0	34.7 \pm 1.2	12	n.s.	32	23.6 \pm 1.4	7.0	12.4 \pm 1.2	34	18.1 \pm 1.2	30	12.4 \pm 1.2
	BCR 483	6.8	14.9 \pm 1.2	156	n.s.	61	18.0 \pm 1.2	5.9	n.s.	93	10.2 \pm 1.2	107	7.1 \pm 1.3
	SRM 2710	0.9	29.1 \pm 1.3	0.5	10.2 \pm 1.4	540	n.s.	0.7	n.s.	540	7.1 \pm 1.2	415	n.s.
	<i>BCR 141R</i>	<i>1.9</i>	<i>n.s.</i>	<i>6.0</i>	<i>n.s.</i>	<i>3.0</i>	<i>n.s.</i>	<i>7.6</i>	<i>n.s.</i>	<i>8.6</i>	<i>34.2 \pm 1.5</i>	<i>30</i>	<i>18.2 \pm 1.3</i>
	<i>SRM 2709</i>	<i>0.1</i>	<i>n.s.</i>	<i>1.1</i>	<i>n.s.</i>	<i>1.5</i>	<i>n.s.</i>	<i>3.0</i>	<i>n.s.</i>	<i>1.1</i>	<i>24.2 \pm 1.4</i>	<i>3.0</i>	<i>23.3 \pm 1.2</i>
	<i>M6</i>	<i>0.3</i>	<i>n.s.</i>	<i>0.8</i>	<i>n.s.</i>	<i>64</i>	<i>n.s.</i>	<i>0.7</i>	<i>n.s.</i>	<i>61</i>	<i>14.2 \pm 1.3</i>	<i>125</i>	<i>28.4 \pm 1.5</i>
Fracción oxidable	BCR 601	0.5	32.4 \pm 1.4	3.1	55.2 \pm 1.3	21	69.1 \pm 1.4	1.6	n.s.	5.4	17.4 \pm 1.3	29	31.4 \pm 1.3
	BCR 701	0.2	79.2 \pm 1.3	39	55.4 \pm 1.2	15	36.1 \pm 1.2	4.1	48.5 \pm 1.2	2.4	20.0 \pm 1.3	12	14.0 \pm 1.2
	BCR 483	0.3	n.s.	514	n.s.	40	n.s.	1.6	n.s.	17	n.s.	11	n.s.
	SRM 2710	0.3	n.s.	0.6	n.s.	82	10.0 \pm 1.2	2.0	27.4 \pm 1.3	70	n.s.	160	15.4 \pm 0.2
	<i>BCR 141R</i>	<i>0.1</i>	<i>n.s.</i>	<i>7.2</i>	<i>n.s.</i>	<i>1.6</i>	<i>n.s.</i>	<i>7.2</i>	<i>n.s.</i>	<i>1.2</i>	<i>23.1 \pm 1.2</i>	<i>7.2</i>	<i>32.3 \pm 1.2</i>
	<i>SRM 2709</i>	<i>n.d.</i>	<i>-</i>	<i>2.5</i>	<i>n.s.</i>	<i>0.9</i>	<i>7.1 \pm 1.3</i>	<i>10.5</i>	<i>37.2 \pm 1.3</i>	<i>0.4</i>	<i>n.s.</i>	<i>3.6</i>	<i>40.1 \pm 1.3</i>
	<i>M6</i>	<i>n.d.</i>	<i>-</i>	<i>0.5</i>	<i>9.2 \pm 1.4</i>	<i>21</i>	<i>n.s.</i>	<i>2.3</i>	<i>n.s.</i>	<i>3.0</i>	<i>31.0 \pm 1.3</i>	<i>40</i>	<i>22.3 \pm 1.2</i>

^a n.s.) Porcentaje de readsorción no significativo < 5%

^b n.d.) No dopado al no disponer de datos de fraccionación (<LOD)

Tabla 6.8 Cantidades añadidas M(μg) y porcentajes de readsorción Read(%) de los diferentes metales en los distintos CRMs al aplicar el SM&T-SES en los estudios de redistribución. *Sombreados, aquellos CRMs que carecen de resultados indicativos o certificados para evaluar la validez de la fraccionación convencional.* Los resultados se expresan como media \pm intervalo de confianza. n=3.

	CRM	Cd		Cr		Cu		Ni		Pb		Zn	
		M (μg)	Read (%)	M (μg)	Read (%)	M (μg)	Read (%)	M (μg)	Read (%)	M (μg)	Read (%)	M (μg)	Read (%)
Fracción soluble en ácido	BCR 601	12	n.s. ^a	2.0	47.5 \pm 1.3	30	80.1 \pm 1.2	20	n.s.	10	96.9 \pm 1.2	560	32.1 \pm 1.3
	SRM 2710	25	18.2 \pm 1.2	n.d. ^b	-	1400	n.s.	10	35.3 \pm 1.3	1400	22.1 \pm 1.2	1400	9.0 \pm 1.3
	BCR 141R	10	n.s.	1.0	26.2 \pm 1.3	2.0	98.0 \pm 1.3	15	36.1 \pm 1.2	2.0	95.7 \pm 1.3	30	59.2 \pm 1.2
	SRM 2709	1.6	53.1 \pm 1.2	2.0	n.s.	1.0	80.2 \pm 1.2	15	n.s.	1.0	81.0 \pm 1.2	6.0	34.1 \pm 1.4
	M6	10	n.s.	1.0	84.0 \pm 1.3	85	50.2 \pm 1.3	10	n.s.	5.0	95.4 \pm 1.2	1300	25.2 \pm 1.2
Fracción reducible	BCR 601	10	n.s.	30	8.1 \pm 1.2	200	n.s.	30	n.s.	550	n.s.	720	11.3 \pm 1.2
	SRM 2710	10	30.9 \pm 1.3	5.0	n.s.	1500	n.s.	10	n.s.	1500	n.s.	3600	n.s.
	BCR 141R	20	n.s.	60	n.s.	30	n.s.	75	n.s.	90	32.1 \pm 1.3	300	17.1 \pm 1.2
	SRM 2709	1.0	n.s.	10	n.s.	15	n.s.	30	n.s.	10	23.1 \pm 1.2	30	21.2 \pm 1.2
	M6	5.0	8.9 \pm 1.2	10	n.s.	650	n.s.	10	n.s.	600	13.0 \pm 1.2	650	26.1 \pm 1.3
Fracción oxidable	BCR 601	5.0	33.1 \pm 1.4	30	53.2 \pm 1.3	200	73.1 \pm 1.3	15	n.s.	55	19.1 \pm 1.3	300	34.2 \pm 1.2
	SRM 2710	5.0	n.s.	10	n.s.	400	9.0 \pm 1.2	20	25.1 \pm 1.2	300	n.s.	900	17.2 \pm 1.2
	BCR 141R	1.0	n.s.	70	n.s.	15	n.s.	70	n.s.	5.0	23.2 \pm 1.2	70	32.1 \pm 1.3
	SRM 2709	n.d.	-	25	n.s.	10	n.s.	100	39.1 \pm 1.3	5.0	n.s.	40	43.2 \pm 1.2
	M6	n.d.	-	5.0	n.s.	200	n.s.	250	8.2 \pm 1.2	30	34.0 \pm 1.3	400	24.7 \pm 1.3

^a n.s.) Porcentaje de readsorción no significativo < 5%

^b n.d.) No dopado al no disponer de datos de fraccionación (<LOD)

En el caso de la fracción oxidable, únicamente presentan una readsorción significativa los sedimentos de lago, BCRs 601 y 701, teniendo en cuenta la imposibilidad de evaluar la readsorción para el SRM 2709 y el M6 al carecer de datos de fraccionación. Las características de los sedimentos de lago pueden favorecer la readsorción a través de posiciones de enlace en la fracción residual o bien sobre restos no degradados de materia orgánica. En el caso de la fracción residual, es posible que se produzca el secuestro de iones Cd en la solución extractante por parte de posiciones activas de adsorción, presentes a pesar de que la cinética del proceso conlleve más de 16 horas.¹⁵ Previsiblemente, las cantidades readsorbidas serán redistribuidas en su totalidad a la fracción residual.

La mayor parte de los CRMs, a excepción de ambos SRMs, presenta una readsorción significativa de Cr en la fracción soluble en ácido, siendo las más significativas las del BCR 701 (elevado contenido de aluminosilicatos) y M6 (elevado contenido de óxidos de Fe resistentes a la extracción). Por una parte, la reducida movilidad del Cr y su asociación a fracciones residuales pueden favorecer el fenómeno de readsorción. De hecho, para el BCR 601, se aprecia que las cantidades readsorbidas son redistribuidas por completo a la fracción residual. Esta tendencia también fue detectada por Gómez Ariza et al, al caracterizar la readsorción de este elemento sobre sedimentos de río ricos en óxidos de hierro.²⁴ No obstante, en la mayoría de casos, las cantidades liberadas (inferiores a $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) son lo suficientemente reducidas como para considerar que un error experimental puede poner en duda los resultados experimentales obtenidos y generar conclusiones erróneas, especialmente para los CRMs que carecen de valores certificados o indicativos.

La consideración de la readsorción en la fracción reducible y en la fracción oxidable, muestra la limitada importancia de estos fenómenos para este elemento, ya que únicamente el SRM 2710 en la fracción reducible (10.2%), ambos sedimentos de lago, BCRs 601 y 701 (55.2 y 55.4%) y el M6 (9.2%) en la fracción oxidable, muestran una readsorción significativa. El empleo de cantidades dopantes superiores a las empleadas en los estudios de readsorción para evaluar la redistribución, tanto en la fracción reducible como en la oxidable, no muestran una readsorción significativa. Es de esperar que las cantidades de Cr liberadas en la fracción oxidable y que padecen una readsorción significativa, se redistribuyan por completo hacia la fracción residual.

El estudio de la readsorción de las cantidades liberadas de Cu en la primera fracción del SM&T-SES, muestra una elevada readsorción generalizada para los distintos CRMs, obteniéndose valores del 30-99%, a excepción del SRM 2710, para el que no se aprecia una readsorción significativa. En este SRM,

una probable sobrecarga o saturación de las posiciones específicas de adsorción con elevada afinidad hacia Cu, debida a la elevada carga contaminante de este SRM, podría explicar dicho comportamiento. Esta consideración queda corroborada por unos valores de readsorción no significativos en las posteriores etapas del SM&T-SES para este elemento en dicho CRM. De forma general, para todos los CRMs, puede apreciarse que a medida que aumentan las cantidades liberadas en la fracción soluble en ácido, los porcentajes de readsorción disminuyen. Según la bibliografía,^{34,35} sería de esperar una redistribución principal hacia la fracción oxidable de las cantidades readsorbidas en la fracción soluble en ácido, dada la afinidad del Cu por los compuestos orgánicos. Sin embargo, sólo el SRM 2709 muestra esta tendencia, mientras que los BCRs 141R y 601, presentan una redistribución principal a la fracción reducible, y el M6 a la fracción residual. Al igual que para elementos anteriores, los porcentajes de readsorción de aquellos CRMs que carecen de una verificación de la trazabilidad han de considerarse meramente informativos. No obstante, un posible error experimental derivado de unos dopajes bastante reducidos debe descartarse al no observarse una variabilidad significativa de los porcentajes de readsorción con el aumento del dopaje para evaluar la redistribución.

En el caso de los porcentajes de readsorción observados en la fracción reducible, la combinación de un contenido de materia orgánica alto y unas cantidades liberadas relativamente elevadas, podrían explicar los porcentajes de readsorción observados para los BCRs 701 y 483, al favorecerse la formación de complejos estables de Cu con compuestos orgánicos. Para el resto de CRMs, la deficiencia de ambos factores conduce a unos porcentajes de readsorción inferiores al 5%. En lo referente a la redistribución, ninguno de los CRMs seleccionados presenta una readsorción significativa en la fracción reducible que pueda inducir por tanto una redistribución.

En la fracción oxidable, el acetato de amonio permite mantener el Cu en solución para la mayor parte de CRMs, con la excepción de ambos sedimentos de lago, el SRM 2710 y el M6, estos dos últimos con unos porcentajes de readsorción bastante reducidos. Una incompleta disolución de la fracción oxidable o una afinidad por la fracción residual, pueden ser causantes de la readsorción observada y por tanto de su redistribución hacia dicha fracción residual.

Conjuntamente con el Cd y al igual que en el BCR-SES, el Ni es uno de los elementos que presenta unos porcentajes de readsorción más reducidos en la primera fracción del SM&T-SES. La readsorción sólo es significativa para el SRM 2710 y los BCRs 141R y 483, siendo redistribuidas mayoritariamente hacia la fracción oxidable las cantidades readsorbidas en aquellos CRMs en los que se estudia la

redistribución. De hecho, es probable que esto también suceda para el BCR 483, el cual presenta el contenido de materia orgánica más elevado de todos los CRMs estudiados. En el caso de la fracción reducible, únicamente el BCR 701 presenta una readsorción que aunque significativa, es bastante reducida. Para la fracción oxidable, tanto para ambos SRMs, como para el BCR 701, se presenta una readsorción media. Globalmente y considerando una labilidad semejante a la de Cr, el comportamiento mostrado y la afinidad de este elemento por las fracciones menos disponibles, explican en gran medida la readsorción y redistribución observada en esta fracción hacia la fracción residual.

Al igual que en el caso del BCR-SES, en el SM&T-SES, el Pb presenta la readsorción más severa, especialmente en la fracción soluble en ácido independientemente del CRM considerado. La readsorción de Pb pueden llevarla a cabo tanto óxidos cristalinos de hierro, como óxidos de manganeso (hausmanita) o ácidos húmicos. En el caso de los óxidos de manganeso, se ha determinado que cationes como el Pb pueden acomodarse en los túneles de las estructuras de algunos óxidos de Mn como la hollandita $(\text{Ba,Pb,Na,K})_{2-x}(\text{Fe,Mn})_8[\text{O}(\text{OH})]_{16}$ (idealmente, $\alpha\text{-MnO}_2$).⁵ No obstante, es necesario justificar la marcada diferencia de los porcentajes presentados por los diferentes CRMs con respecto al SRM 2710, en el cual sólo se aprecia una readsorción del 20%. Dicho porcentaje puede explicarse de modo análogo a lo observado en el caso del Cu, dado que la saturación de las diferentes posiciones de adsorción de los distintos componentes del suelo, combinado con el elevado grado de contaminación de este SRM, puede explicar los reducidos porcentajes de readsorción. A través de la Figura 6.3, puede apreciarse que las cantidades readsorbidas en la fracción soluble en ácido, para todos los CRMs, se redistribuyen principalmente hacia la fracción reducible, mostrando la elevada afinidad de este elemento por esa fracción, así como su patrón de redistribución típico.^{14,41} No obstante, el BCR 601 es la excepción al comportamiento generalizado al redistribuirse casi equitativamente las cantidades readsorbidas entre la fracción residual y la fracción reducible.

En el caso de la fracción reducible, las especies orgánicas adsorbidas, formando parte tanto del residuo generado o en forma de coloides en suspensión, pueden actuar como agentes secuestrantes y readsorbentes de Pb al disolverse los óxidos que conforman la fracción reducible.¹ Por ello, sería de esperar una tendencia a aumentar la readsorción en función del contenido de materia orgánica. No obstante, los porcentajes de readsorción observados, aunque significativos, caso de los BCRs 141R, 701 o 483, el SRM 2709 y el M6, son reducidos y no se correlacionan con el contenido de materia orgánica. Esto indicaría que probablemente, no sólo la fracción oxidable juegue un papel importante en

la readsorción, sino que también, la fracción residual influya en la readsorción del Pb liberado en la fracción reducible, tal y como demuestran los patrones de redistribución expuestos en la Figura 6.4.

Finalmente, a pesar de ser prácticamente despreciable cuando se destruye la fracción oxidable,⁴¹ la readsorción de Pb sucede para todos los CRMs a excepción de ambos SRMs y el BCR 483. En los CRMs en los que se observa readsorción, es posible que ésta se produzca por parte de los residuos de silicatos remanentes, a pesar de tratarse de un fenómeno controlado por difusión y que ocurre a lo largo de los días y no en cuestión de horas.⁵ Así, en los sedimentos de lago, el mayor contenido de aluminosilicatos del BCR 701 podría explicar el porcentaje superior de readsorción con respecto al BCR 601. No obstante, el M6 podría contradecir esta observación, a menos que se considere que parte del elevado porcentaje de Fe que presenta, no haya sido atacado por los extractantes previos empleados, ver Tabla 2.9, apartado 2.8.1. De esta forma, otro componente de la fracción residual, como pueden ser óxidos de Fe cristalinos, ejercerían un papel importante en el proceso de readsorción y redistribución hacia la fracción residual del Pb liberado por la combinación de peróxido de hidrógeno y acetato de amonio.

Comparativamente, la readsorción de Zn en la fracción soluble en ácido es bastante más reducida que la de Cu o Pb. Su elevada labilidad, así como, una distribución generalmente predominante en la primera fracción como consecuencia de una asociación preferente a los carbonatos (pK_{sp} $Zn(CO_3)_2 \approx 10.0$), contribuyen a unos porcentajes de readsorción reducidos.¹¹ En general, se observa una mayor readsorción para los CRMs que liberan menores cantidades de Zn. La redistribución de las cantidades readsorbidas, ver Figura 6.3, no resulta tan homogénea como la observada para Pb. En matrices con una carga contaminante reducida, la redistribución se produce mayoritariamente hacia la fracción reducible, concretamente en el BCR 141R y el SRM 2709, mientras que en el BCR 601, SRM 2710 y el M6, la redistribución se produce hacia la fracción residual. En el caso del SRM 2710, una elevada concentración de cinc y otros metales, saturan las fracciones ulteriores y por tanto incapacita su readsorción en gran medida en la primera fracción del SM&T-SES. En la fracción reducible y al igual que para Cu y Pb, la formación de complejos orgánicos estables con los ácidos húmicos es factible, lo cual puede favorecer la readsorción. No obstante, no puede obtenerse ninguna correlación clara entre el porcentaje de readsorción y el contenido de materia orgánica de los distintos CRMs.

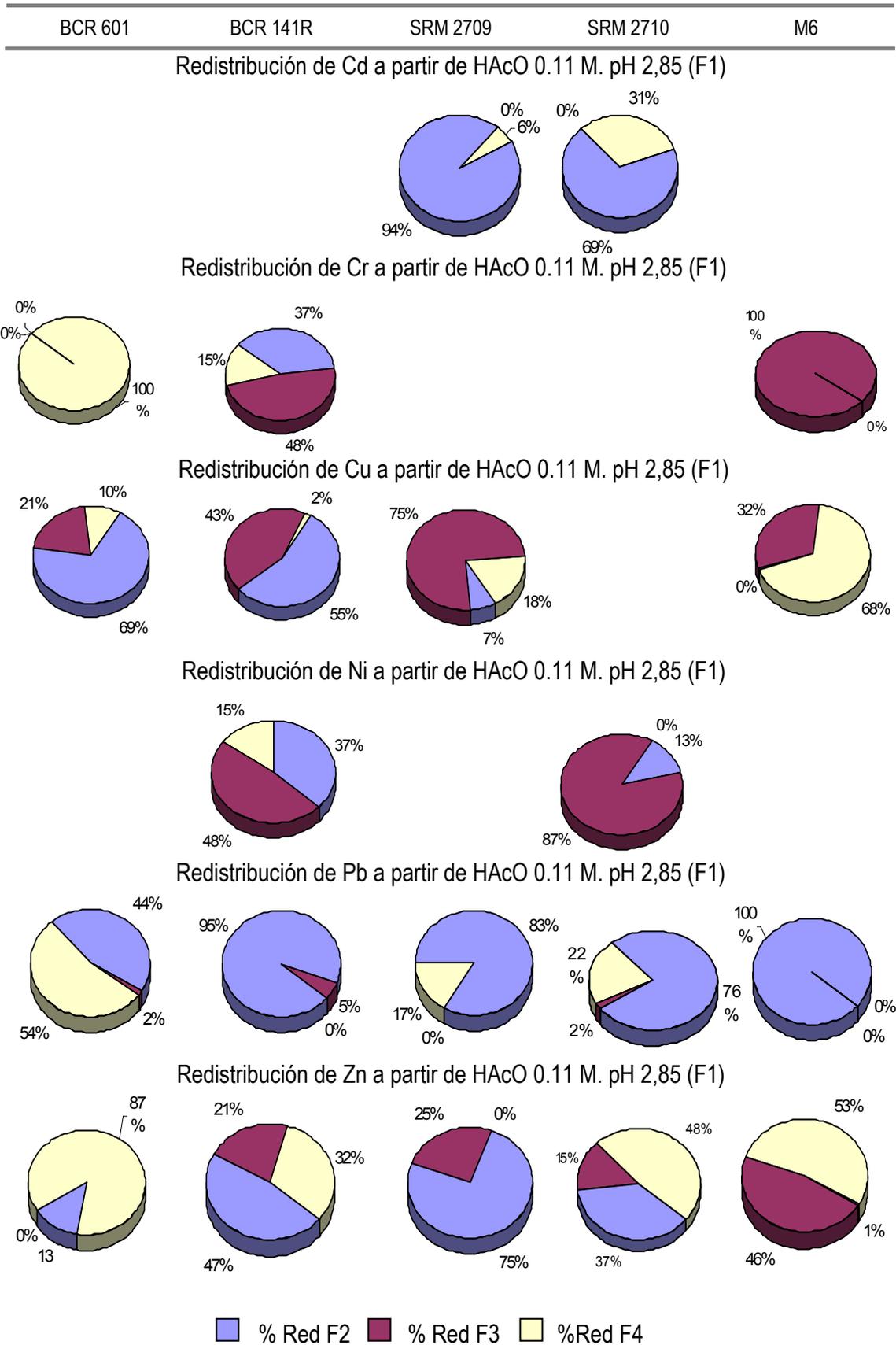


Figura 6.3. Redistribución de las cantidades readsorbidas en la primera etapa, F1, del SM&T-SES para los CRMs estudiados.

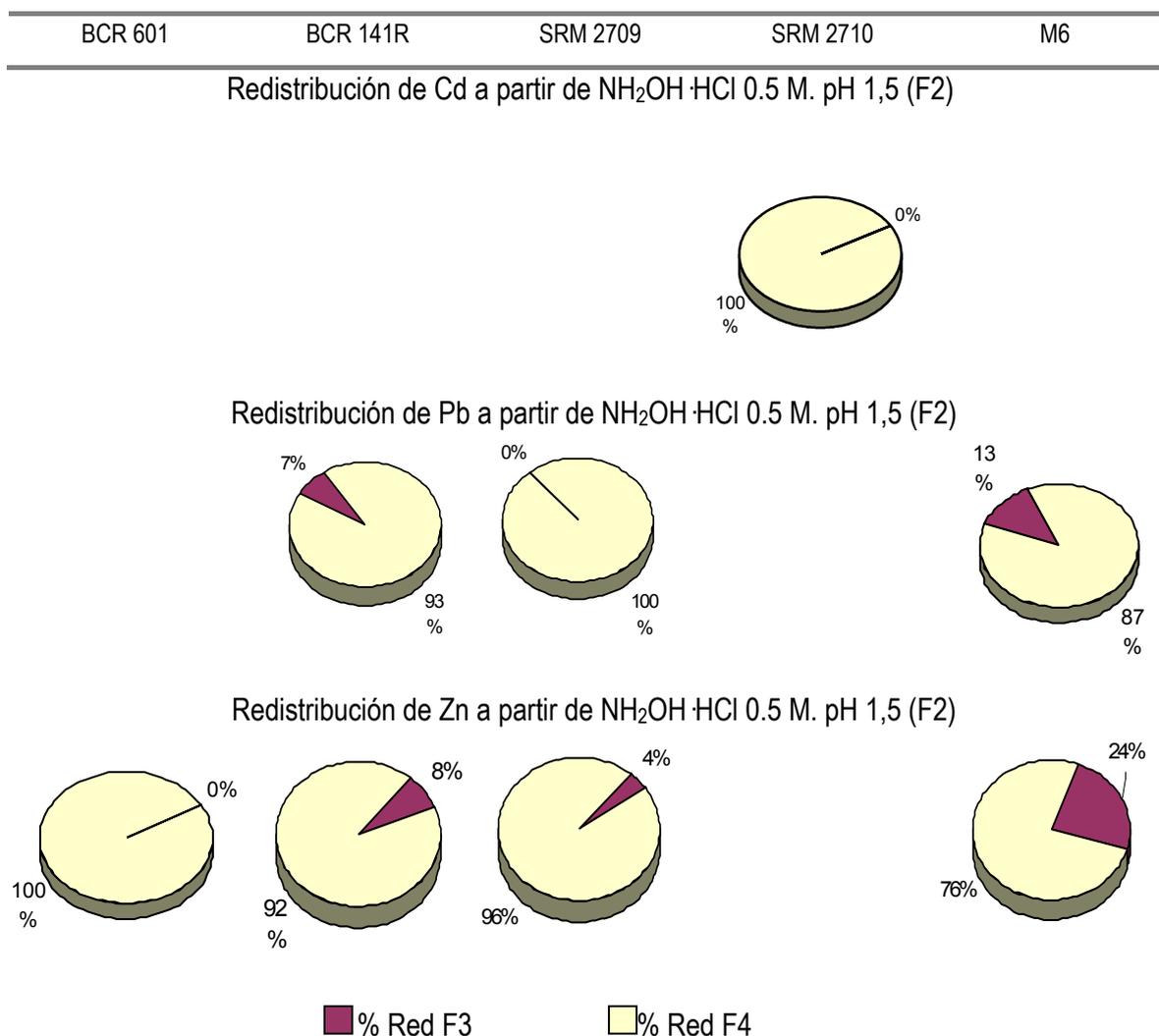


Figura 6.4. Redistribución de las cantidades readsorbidas en la segunda etapa, F2, del SM&T-SES para los CRMs estudiados.

A la vista de la redistribución de las cantidades de Zn readsorbidas en la fracción reducible, ver Figura 6.4, factores como el contenido de aluminosilicatos o la carga contaminante de los CRMs pueden influir de forma considerable en los porcentajes de readsorción observados, dado que la mayor parte de cinc, se redistribuye hacia la fracción residual.

En el caso de la fracción oxidable, de forma general, los porcentajes de readsorción son inversamente proporcionales a las cantidades liberadas de cinc. Así, en casos como el del SRM 2709, SRM con el contenido más elevado de silicatos y una de las cargas contaminantes más reducidas, la fracción residual favorecerá la readsorción. En el resto de CRMs, dependiendo de ambos factores (contenido de silicatos y carga contaminante), el porcentaje de readsorción será más o menos importante.

Como consecuencia de los procesos de readsorción y redistribución, se produce el cambio de los patrones de fraccionación de los distintos elementos considerados en los diferentes CRMs. Dichos patrones se muestran en la Figura 6.5. Las diferencias más significativas visualmente apreciadas se enumeran a continuación:

-  Para Cd, F1 para los SRMs, 2709 y 2710. F2 y F3 para el BCR 601.
-  Para Cr, F3 en el BCR 601.
-  Para Cu, F1 en el BCR 601 y F3 en el BCR 601 y SRM 2709.
-  Para Ni, F1 en el SRM 2710 y F3 en el SRM 2709.
-  Para Pb, F1 en los SRMs, 2709 y 2710, F2 en todos los CRMs excepto el M6, F3 en el SRM 2710 y el M6.
-  Para Zn, F1 para todos los CRMs excepto el SRM 2709, F2 todos los CRMs excepto ambos SRMs, F3 en el BCR 601 y el SRM 2709.

Gráficamente y a partir de las diferencias enumeradas, se aprecia que a excepción del suelo con un alto porcentaje de carbonatos y el suelo rico en sulfuros, el resto de matrices son las más afectadas por los fenómenos estudiados al modificarse sus patrones de fraccionamiento para la mayoría de elementos. En cuanto a los elementos estudiados, el elemento más movilizable, Zn, es el que presenta mayores problemas de readsorción y redistribución, independientemente de la matriz considerada, al verse modificados de manera notable sus patrones de fraccionamiento. No obstante, es necesario recordar que las mayores subestimaciones son las derivadas de las cantidades de Cu y Pb liberadas en la fracción soluble en ácido. Éstas, no son tan claramente apreciables en los patrones de la Figura 6.5 como las de Zn, debido a la reducida concentración de Cu y Pb en las fracciones en las que la readsorción de ambos elementos es más importante. Estas subestimaciones inducen una sobreestimación de las correspondientes cantidades liberadas en la fracción reducible u oxidable y por tanto una indicación errónea de la disponibilidad o persistencia de dichos elementos.

No obstante, es necesario reconsiderar los fenómenos de readsorción y redistribución observados en los diferentes CRMs, si lo que se desea es evaluarlos sobre muestras naturales. Esto es debido a que en suelos o sedimentos reales, una redistribución “natural” puede haberse producido con anterioridad a la extracción, por lo que el grado de readsorción observado en la posterior extracción, puede resultar insignificante.⁵³

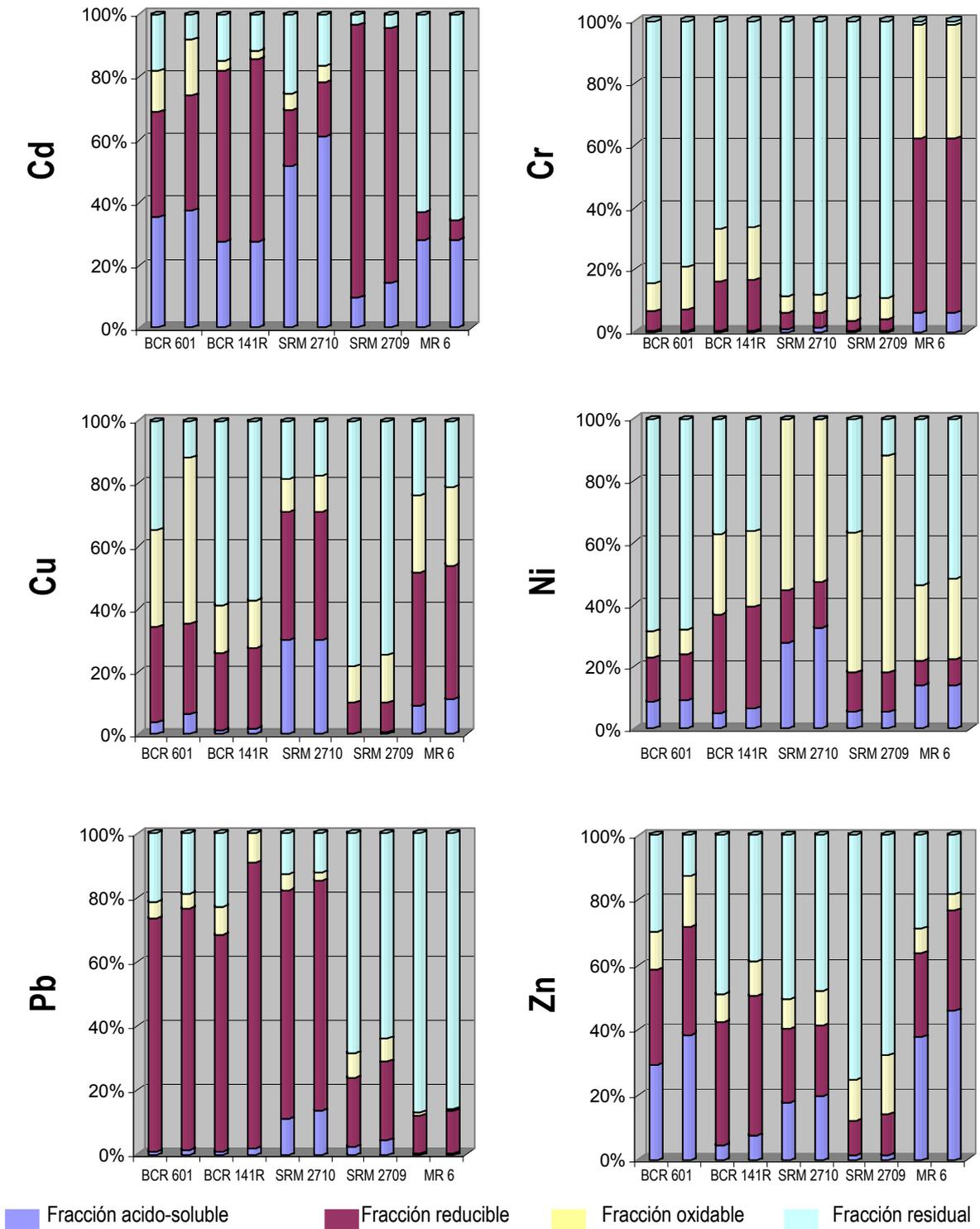


Figura 6.5. Comparativa de los patrones de fraccionación de distintos CRMs, aplicando el SM&T-SES sin considerar (izquierda) y considerando (derecha) las correcciones introducidas en función de las cantidades readsorbidas y redistribuidas.

Es decir, ambos fenómenos pueden considerarse como una atenuación natural que disminuye la movilidad y disponibilidad de los elementos contaminantes. Esto reduciría la importancia del efecto de ambos fenómenos sobre el fraccionamiento de las muestras y por tanto, la incorrecta interpretación de los resultados derivados de los SES no sería tal. Sin embargo, a pesar de tratarse de un argumento válido, es improbable, dado que hasta el momento, no se han diseñado procedimientos de extracción libres de procesos de redistribución que puedan verificar este aspecto.

Es por ello, que a pesar de la controversia que generan los fenómenos de readsorción y redistribución a la hora de fraccionar muestras naturales, sigue siendo conveniente la aplicación de los protocolos de extracción. A partir de la aplicación de los SES, los estudios de readsorción y redistribución pueden proporcionar información acerca de la capacidad reguladora de los suelos o sedimentos para atenuar impactos contaminantes, permitiendo por otra parte documentar condiciones de extracción (metales, reactivos, características del suelo/sedimento) que fomenten la readsorción y la consiguiente redistribución. La determinación de dicha capacidad es uno de los objetivos importantes en la caracterización de suelos y sedimentos contaminados, a pesar que tanto el concepto como la metodología de su determinación, no estén aún bien definidos debido a la dificultad de unos sistemas complicados como son los suelos y sedimentos. De este modo, el mayor conocimiento de las limitaciones implícitas de los SES, permitirá llevar a cabo interpretaciones más rigurosas de la fraccionación y comportamiento de los distintos metales como elementos contaminantes en muestras de origen geológico.

6.3.3. READSORCIÓN EN LAS VARIANTES ACELERADAS DEL SM&T-SES

Al igual que en el caso del BCR-SES, las variantes aceleradas del SM&T-SES no han sido consideradas en términos de readsorción. Por esto, es necesario evaluar si la ventaja que presentan en cuanto a la reducción del tiempo necesario para tratar las muestras, se ve afectada por el fenómeno de readsorción.

Por una parte, se evaluará el efecto de las fracciones inatacadas al acelerar el SM&T-SES mediante procesos monoetapa, al igual que se efectuó en el BCR-SES en el apartado 6.2.3, mientras que por otra parte, se considerará el efecto de acelerar los SES mediante la aplicación de los ultrasonidos empleando una sonda.

Las condiciones de esta extracción acelerada se describieron en la Tabla 2.7. Dicha evaluación se efectúa sobre distintos CRMs, como los BCRs 601, 701, 483 y 141R. De ellos, únicamente el BCR 141R carece de contenidos certificados, de modo que los resultados obtenidos para este CRM serán útiles a nivel cualitativo.

Al igual que en el estudio efectuado en el BCR-SES acelerado, como paso previo al estudio de la readsorción, fue necesario verificar la trazabilidad con respecto a los BCR 601 y 701 para el SES por procesos monoetapa, descrita en el apartado 3.2.3.1, y para el SES por ultrasonidos, descrita en el apartado 3.2.3.2. Para los BCR 141R y 483, puede efectuarse una comparativa de la fraccionación acelerada, expuesta en la Tabla 6.9, con respecto a la convencional, expuesta en la Tabla 6.5, con el fin de verificar si los procedimientos de extracción acelerados para los distintos elementos son comparables.

Tabla 6.9. Fraccionación de los distintos CRMs empleados para evaluar la readsorción empleando el SM&T-SES acelerado por procesos monoetapa y por ultrasonidos. [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$]. $n=4$. Los resultados se expresan como media \pm intervalo de confianza

CRM/Fracción	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
SM&T-SES acelerado por procesos monoetapa						
BCR 141R						
Ácido sol.	3.5 ± 0.4	0.18 ± 0.05	0.37 ± 0.05	5.6 ± 0.6	0.48 ± 0.07	13 ± 3
Reducible	8.1 ± 0.5	2.3 ± 0.2	2.5 ± 0.2	5.4 ± 0.7	2.1 ± 0.3	67 ± 3
Oxidable	0.40 ± 0.09	28.7 ± 0.8	6.9 ± 0.7	19 ± 3	4.9 ± 0.4	20 ± 3
BCR 701						
Ácido sol.	7.1 ± 0.5	2.4 ± 0.2	50 ± 2	16.2 ± 0.4	3.5 ± 0.2	203 ± 4
Reducible	3.6 ± 0.6	46.07 ± 0.08	103 ± 5	26 ± 4	122 ± 4	116 ± 5
Oxidable	0.25 ± 0.03	135 ± 7	61 ± 6	13.2 ± 0.4	12 ± 2	45 ± 7
BCR 601						
Ácido sol.	4.10 ± 0.13	0.39 ± 0.03	9.6 ± 0.5	8.2 ± 0.8	2.3 ± 0.8	252 ± 7
Reducible	3.2 ± 0.7	9.5 ± 0.6	67.4 ± 1.0	15.5 ± 1.0	193 ± 4	246 ± 9
Oxidable	1.91 ± 0.11	16.4 ± 0.9	85 ± 4	5.7 ± 0.9	22.2 ± 1.4	120 ± 9
BCR 483						
Ácido sol.	9.1 ± 0.5	9.8 ± 0.3	15.0 ± 0.8	18.1 ± 0.3	0.72 ± 0.04	415 ± 20
Reducible	28 ± 2	602 ± 12	125 ± 14	25 ± 2	330 ± 50	420 ± 42
Oxidable	0.98 ± 0.19	1840 ± 185	147 ± 7	6.3 ± 0.4	60 ± 11	43 ± 2
SM&T-SES acelerado por ultrasonidos						
BCR 141R						
Ácido sol.	3.3 ± 0.3	0.81 ± 0.04	1.7 ± 0.8	4.6 ± 0.9	< LOD	30 ± 3
Reducible	5.6 ± 0.2	23.3 ± 0.5	16.6 ± 0.6	20.1 ± 1.0	37.1 ± 0.6	94 ± 3
Oxidable	0.35 ± 0.02	23.1 ± 0.7	7.1 ± 1.5	10.3 ± 0.7	3.4 ± 1.5	22 ± 2
BCR 701						
Ácido sol.	7.6 ± 0.8	2.33 ± 0.05	19.9 ± 0.9	18.4 ± 0.6	2.8 ± 0.2	199.31 ± 0.12
Reducible	3.4 ± 0.3	31 ± 3	122 ± 6	15.9 ± 1.3	115 ± 3	70.6 ± 1.9
Oxidable	0.33 ± 0.03	126 ± 3	68.0 ± 0.8	14.2 ± 1.4	8.2 ± 1.2	49 ± 5
BCR 601						
Ácido sol.	3.9 ± 0.2	0.77 ± 0.05	9.2 ± 1.6	4.5 ± 0.2	3.2 ± 0.2	184 ± 3
Reducible	3.9 ± 0.6	7.7 ± 0.9	75.3 ± 0.7	7.00 ± 0.16	181 ± 3	188 ± 3
Oxidable	1.51 ± 0.08	10.6 ± 0.6	76 ± 6	3.50 ± 0.14	15.2 ± 1.2	73.7 ± 1.0

La falta de trazabilidad o comparabilidad, así como, la carencia de valores certificados o indicativos suponen la misma limitación que en los SES convencionales a la hora de evaluar el fenómeno de la readsorción. Es decir, confirmar la existencia de readsorción sin que se confunda con errores experimentales o falta de eficiencia del procedimiento de extracción acelerado.

6.3.3.1. READSORCIÓN EN EL SM&T-SES ACELERADO POR PROCESOS MONOETAPA

Como consecuencia de la similitud del proceso monoetapa con respecto al proceso convencional, principalmente debido a la igualdad operacional y al hecho de no introducir artefactos adicionales en la primera etapa de esta variante acelerada, el estudio se reduce a considerar el grado de readsorción en la fracción reducible y oxidable. En lo referente a los porcentajes de readsorción observados para los distintos elementos en la fracción soluble en ácido, éstos han sido discutidos con anterioridad en el apartado 6.3.2.

La evaluación de la readsorción se efectúa análogamente a como se determinó en el SM&T-SES convencional, siguiendo la misma metodología y empleando la Ecuación 6.1. La principal diferencia se centra en un dopaje efectuado siempre sobre diferentes porciones de la muestra inicial pero empleando distintas cantidades dopantes, dependiendo de la fracción en la que se estudia la readsorción. Las cantidades dopantes empleadas, serán las cantidades liberadas al emplear el SES convencional, dada la limitación impuesta al proceso acelerado en términos de trazabilidad y comparabilidad.

Considerando únicamente aquellos elementos y fracciones trazables a un valor de referencia, se procede a evaluar el fenómeno de la readsorción. Concretamente, el estudio se limita a todos los elementos excepto, Ni para el BCR 601, Cu para el BCR 701 y Pb para el BCR 483, en la fracción reducible y todos los elementos excepto Ni en el BCR 701, en la fracción oxidable. Para el BCR 141R, la extracción resulta deficiente, de modo que en la fracción reducible únicamente Cd se extrae de forma similar al SES convencional, mientras que en la fracción oxidable únicamente Cd y Pb proporcionan resultados semejantes. Adicionalmente cabe remarcar, que mientras la aplicación del SM&T-SES convencional en el BCR 141R permitió evaluar la readsorción al poderse cuantificar las concentraciones de Pb, en el estudio correspondiente de readsorción en el SM&T-SES acelerado por ultrasonidos, no pudo hacerse esta evaluación debido a la ineficiencia en la extracción que impidió su cuantificación.

Dentro de la fracción reducible, la deficiente extracción del BCR 141R se debe a las características de este suelo calcáreo. Concretamente, el alto contenido de carbonatos, conduce a una falta de extractabilidad al consumir en gran parte la acidez del reactivo extractante. Es decir, la acidez remanente del extractante no es suficiente como para que se lleve a cabo por una parte el intercambio iónico implicado en la primera fracción, así como la reducción del Mn(IV) en la fracción reducible. Si a ello se suma, que parte de la acidez del extractante es consumida por óxidos de hierro o compuestos orgánicos, la deficiencia de la extracción es perfectamente lógica. La comparación del pH final de los extractos del BCR 141R (4.8-5) con respecto al de otros CRMs (3,5-4), demuestra este hecho. Únicamente Cd, el elemento que presenta una mayor estabilidad dentro de un rango de pH-Eh más elevado, es capaz de extraerse eficientemente. En el caso de la fracción oxidable, la deficiente extracción no solo hay que atribuirla al consumo de la acidez del extractante por parte de los carbonatos, sino también, a que esta acidez reducida impida que el acetato de amonio evite la readsorción sobre restos de materia orgánica no degradada. A partir de los porcentajes de readsorción expuestos en la Tabla 6.10, es posible apreciar que al igual que en el SM&T-SES convencional, en la fracción reducible, la readsorción no tiene una extensión importante. Por lo general, los valores obtenidos son poco significativos, no superándose porcentajes del 20 %. No obstante, en algunos casos en que convencionalmente no se aprecia una readsorción significativa, el SM&T-SES monoetapa si que favorece la readsorción, como por ejemplo Cr en los BCR 701 y 483 y Cu en el BCR 601. Esto puede deberse a la contribución de las fracciones inatacadas por el extractante que ha sido consumido en las etapas previas a la considerada.

En el caso de la fracción oxidable, el mayor número de elementos comparables para el BCR 141R o trazables al resto de CRMs, permite evaluar un mayor número de casos de readsorción. Existen pocas diferencias entre el SES acelerado y el SES convencional. La excepción la representan el Cd en los BCR 141R y 483, Cr en el BCR 483, Ni en el BCR 601 y Zn en el BCR 701, casos en los que el proceso acelerado presenta una readsorción superior. Para estos elementos, a pesar de disponer de una fraccionación acelerada comparable a la convencional, quizás, el consumo del extractante, especialmente de la acidez de éste, por las fracciones previas socave la capacidad del acetato de amonio para evitar la readsorción.

6.3.3.2. READSORCIÓN EN EL SM&T-SES ACELERADO POR ULTRASONIDOS

A diferencia del proceso monoetapa, en el SM&T-SES acelerado por ultrasonidos deben considerarse las diferencias con respecto a la fracción soluble en ácido, dado que operacionalmente hablando, sí

existen diferencias en el proceso de extracción. La evaluación de la readsorción se efectúa análogamente a como se determinó en el SM&T-SES convencional, siguiendo la misma metodología y empleando la Ecuación 6.1. Las cantidades dopantes empleadas, serán, como en el proceso monoetapa, las cantidades liberadas al emplear el SES convencional, dada la limitación impuesta al proceso acelerado en términos de trazabilidad y comparabilidad.

Únicamente se evalúa el fenómeno de la readsorción en aquellos elementos y fracciones trazables a un valor de referencia o para los que el SES acelerado es comparable al SES convencional. De esta forma, del total de 54 casos posibles, el estudio se limita a nueve casos en la fracción soluble en ácido, seis en la reducible y once en la oxidable. Estos casos corresponden a Cd en todos los CRMs más Ni en el BCR 141R, Cr, Pb y Zn en el BCR 701 y Cu y Zn en el 601 en la primera fracción, Cr y Zn en el BCR 141R y Cd y Cu en los BCR 601 y 701 en la segunda fracción, así como Cd y Pb en todos los CRMs más Cu y Zn en el BCR 141R, Ni y Zn en el BCR 701 y Cu en el BCR 601 en la tercera fracción.

En general, la extracción por ultrasonidos resulta menos comparable al SES convencional que en el SES acelerado por procesos monoetapa. En la primera etapa, la falta de comparabilidad viene derivada del incremento de la disolución y/o disgregación de los óxidos de hierro y manganeso procedentes de la fracción reducible ($137 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ vs. $45 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ en el caso del BCR 141R), como consecuencia de la cavitación inducida por los ultrasonidos, lo cual conduce a la formación de coloides con un tamaño de partícula inferior a $0.22 \mu\text{m}$. Las cantidades de estos óxidos pueden ser lo suficientemente elevadas como para que los iones metálicos liberados asociados a dichos óxidos, sobrepasen las cantidades liberadas convencionalmente, de ahí que el proceso no sea comparable.

En el caso de la fracción reducible, las condiciones de extracción pueden no ser óptimas para ambos sedimentos de lago, al subestimarse de forma generalizada, los contenidos extraíbles en ambos sedimentos. No obstante, en el caso del suelo calcáreo, las mismas condiciones de sonicado, provocan una sobreextracción con respecto a los contenidos extraídos en el SES convencional. En este punto cabe juzgar si el extractante convencional es lo suficientemente vigoroso como para completar la destrucción de los carbonatos convencionalmente, o si por lo contrario, al aplicar ultrasonidos, los restos no disueltos de la primera fracción, conjuntamente con la fracción reducible son disueltos más eficientemente. La carencia de unos resultados certificados o indicativos de fraccionación para el BCR 141R, impiden averiguar cual de los dos métodos de fraccionación es el correcto para la fracción reducible de muestras con un elevado contenido de carbonatos.

Tabla 6.10. Resumen comparativo de la readsorción en las distintas fracciones del SM&T-SES sobre distintos CRMs empleando la versión convencional (Conv) y la versión acelerada por procesos monoetapa (Mono). Los resultados se expresan como media \pm intervalo de confianza. n=3.

		Cd		Cr		Cu		Ni		Pb		Zn		
		M (μg)	Read (%)	M (μg)	Read (%)	M (μg)	Read (%)	M (μg)	Read (%)	M (μg)	Read (%)	M (μg)	Read (%)	
Fracción soluble en ácido	BCR 141R	Conv	0.9	n.s. ^a	0.1	26.9 \pm 1.2	0.2	98.8 \pm 1.2	1.5	34.1 \pm 1.2	n.d. ^b	-	3.2	58.2 \pm 1.2
		Mono		n.s.		26.9 \pm 1.2		98.8 \pm 1.2		34.1 \pm 1.2		-		58.2 \pm 1.2
	BCR 701	Conv	2.0	17.2 \pm 1.2	0.6	82.9 \pm 1.3	13	29.2 \pm 1.2	4.0	n.s.	0.9	53.4 \pm 1.2	55	10.6 \pm 1.3
		Mono		17.2 \pm 1.2		82.9 \pm 1.3		29.2 \pm 1.2		n.s.		53.4 \pm 1.2		10.6 \pm 1.3
BCR 601	Conv	1.1	n.s.	0.2	51.2 \pm 1.3	2.8	82.2 \pm 1.3	2.2	n.s.	0.9	94.0 \pm 1.4	56	29.1 \pm 1.3	
	Mono		n.s.		51.2 \pm 1.3		82.2 \pm 1.3		n.s.		94.0 \pm 1.4		29.1 \pm 1.3	
BCR 483	Conv	2.5	16.1 \pm 1.2	2.5	64.7 \pm 1.3	4.5	70.6 \pm 1.2	4.8	25.0 \pm 1.2	0.2	88.7 \pm 1.4	119	33.9 \pm 1.3	
	Mono		16.1 \pm 1.2		64.7 \pm 1.3		70.6 \pm 1.2		25.0 \pm 1.2		88.7 \pm 1.4		33.9 \pm 1.3	
Fracción reducible	BCR 141R	Conv	1.9	n.s.	6.0	n.s.	3.0	n.s.	7.6	n.s.	8.6	34.2 \pm 1.5	30	18.2 \pm 1.3
		Mono		n.s.		n.c. ^c		n.c.		n.c.		n.c.		n.c.
	BCR 701	Conv	1.0	34.7 \pm 1.2	12	n.s.	32	23.6 \pm 1.4	7.0	12.4 \pm 1.2	34	18.1 \pm 1.2	30	12.4 \pm 1.2
		Mono		15.5 \pm 1.1		12.7 \pm 1.0		n.t. ^d		n.s.		17.5 \pm 1.2		12.4 \pm 0.8
BCR 601	Conv	1.1	n.s.	2.7	n.s.	20	n.s.	2.9	n.s.	55	n.s.	72	10.4 \pm 1.3	
	Mono		n.s.		n.s.		18.00 \pm 1.0		n.t.		n.s.		18.6 \pm 1.2	
BCR 483	Conv	6.8	14.9 \pm 1.2	156	n.s.	61	18.0 \pm 1.2	5.9	n.s.	93	10.2 \pm 1.2	107	7.1 \pm 1.3	
	Mono		7.2 \pm 1.2		8.4 \pm 1.3		17.8 \pm 1.2		n.s.		n.t.		n.s.	
Fracción oxidable	BCR 141R	Conv	0.1	n.s.	7.2	n.s.	1.6	n.s.	7.2	n.s.	1.2	23.1 \pm 1.2	7.2	32.3 \pm 1.2
		Mono		39.2 \pm 1.0		n.c.		n.c.		n.c.		31.2 \pm 1.5		n.c.
	BCR 701	Conv	0.2	79.2 \pm 1.3	39	55.4 \pm 1.2	15	36.1 \pm 1.2	4.1	48.5 \pm 1.2	2.4	20.0 \pm 1.3	12	14.0 \pm 1.2
		Mono		78.3 \pm 1.3		59.1 \pm 1.2		41.0 \pm 1.2		n.t.		26.4 \pm 1.2		27.0 \pm 1.2
BCR 601	Conv	0.5	32.4 \pm 1.4	3.1	55.2 \pm 1.3	21	69.1 \pm 1.4	1.6	n.s.	5.4	17.4 \pm 1.3	29	31.4 \pm 1.3	
	Mono		25.9 \pm 1.3		49.1 \pm 1.2		51.3 \pm 1.2		16.1 \pm 1.6		14.5 \pm 1.3		41.1 \pm 1.3	
BCR 483	Conv	0.3	n.s.	514	n.s.	40	n.s.	1.6	n.s.	17	n.s.	11	n.s.	
	Mono		17.0 \pm 1.4		20.2 \pm 1.3		n.s.		n.s.		n.s.		n.s.	

^a n.s.) Porcentaje de readsorción no significativo < 5% ^b n.d.) No dopado al no disponer de datos de fraccionación (< LOD) ^c n.c.) Monoetapa no comparable al convencional, impide evaluar la readsorción
^d n.t.) No trazable, impide evaluar la readsorción

Mientras, en la fracción oxidable, las diferencias operacionales con respecto al proceso convencional, es decir, una extracción por ultrasonidos efectuada a temperatura ambiente, y calentando por un periodo reducido a 85 C para eliminar el exceso de extractante, puede explicar la extracción deficiente para aquellos elementos de menor labilidad, como por ejemplo, de forma generalizada, el Cr independientemente de la matriz estudiada.

Partiendo de los datos de la Tabla 6.11, puede observarse que en el caso de la fracción soluble en ácido y de forma generalizada, los porcentajes de readsorción son superiores en el SM&T-SES acelerado mediante ultrasonidos con respecto al SM&T-SES convencional, a excepción del BCR 701, donde los porcentajes son similares. En aquellos casos en los que se produce un incremento de la readsorción, la activación o exposición de nuevas superficies de óxidos de hierro y manganeso con posiciones de adsorción, podría explicar dicho aumento como consecuencia de la cavitación inducida por los ultrasonidos.

En el caso de la fracción reducible, sólo Cd y Cu presentan discrepancias con respecto al proceso convencional, disminuyendo la readsorción para Cd en el BCR 701 y aumentando para Cd en el BCR 601 y para Cu en el BCR 701, hechos que podrían ser debidos a una competitividad de los contenidos relativos liberados de ambos elementos. El aumento de la readsorción, puede asociarse a la disgregación de la materia orgánica y a la aparición de coloides sobre los que puede favorecerse la readsorción al exponerse nuevas superficies de materia orgánica.

Para la fracción oxidable, las diferencias entre los porcentajes de readsorción son incluso más notables que las observadas en las anteriores fracciones. En esta fracción y al igual que en las anteriores, los porcentajes marcadamente superiores a los del proceso convencional, pueden atribuirse a restos no disueltos de materia orgánica así como a óxidos cristalinos o aluminosilicatos de la fracción residual que pueden haber sido activados.

En resumen y comparando la extracción secuencial acelerada por ultrasonidos con respecto a la extracción acelerada por procesos monoetapa, es posible observar que la aplicabilidad se reduce en el caso de los ultrasonidos. Pueden distinguirse principalmente dos factores que limitan la aplicabilidad de los ultrasonidos como alternativa aceleradora de los SES. Por una parte, el número de elementos trazables o comparables con respecto al SES convencional dependiendo del tipo de matriz tratada.

Tabla 6.11. Resumen comparativo de la readsorción en las distintas fracciones del SM&T-SES sobre distintos CRMs empleando la versión convencional (Conv) y la versión acelerada por ultrasonidos (US). Los resultados se expresan como media \pm intervalo de confianza. n=3.

		Cd		Cr		Cu		Ni		Pb		Zn		
		M (μ g)	Read (%)	M (μ g)	Read (%)	M (μ g)	Read (%)	M (μ g)	Read (%)	M (μ g)	Read (%)	M (μ g)	Read (%)	
Fracción soluble en ácido	BCR 141R	Conv	n.s. ^a	0.1	26.9 \pm 1.2	0.2	98.8 \pm 1.2	1.5	34.1 \pm 1.2	n.d. ^d	-	3.2	58.2 \pm 1.2	
		US	28.9 \pm 1.2	n.c. ^b	n.c.	53.4 \pm 1.2	n.c.	-	n.c.					
	BCR 701	Conv	2.0	17.2 \pm 1.2	0.6	82.9 \pm 1.3	13	29.2 \pm 1.2	4.0	n.s.	0.9	53.4 \pm 1.2	55	10.6 \pm 1.3
		US	12.2 \pm 1.2	85.7 \pm 1.2	n.t. ^c	n.t.	n.t.	55.0 \pm 1.2	10.4 \pm 1.2					
	BCR 601	Conv	1.1	n.s.	0.2	51.2 \pm 1.3	2.8	82.2 \pm 1.3	2.2	n.s.	0.9	94.0 \pm 1.4	56	29.1 \pm 1.3
		US	41.30 \pm 1.12	n.t.	n.t.	98.6 \pm 0.8	n.t.	n.t.	39.3 \pm 1.3					
Fracción reducible	BCR 141R	Conv	1.9	n.s.	6.0	n.s.	3.0	n.s.	7.6	n.s.	8.6	34.2 \pm 1.5	30	18.2 \pm 1.3
		US	n.c.	11.8 \pm 0.8	n.c.	n.c.	n.c.	10.7 \pm 1.3						
	BCR 701	Conv	1.0	34.7 \pm 1.2	12	n.s.	32	23.6 \pm 1.4	7.0	12.4 \pm 1.2	34	18.1 \pm 1.2	30	12.4 \pm 1.2
		US	16.6 \pm 1.2	n.t.	n.t.	52.0 \pm 1.2	n.t.	n.t.	10.4 \pm 1.3					
	BCR 601	Conv	1.1	n.s.	2.7	n.s.	20	n.s.	2.9	n.s.	55	n.s.	72	10.4 \pm 1.3
		US	50.3 \pm 1.2	n.t.	n.t.	n.t.	n.t.	n.t.	10.4 \pm 1.3					
Fracción oxidable	BCR 141R	Conv	0.1	n.s.	7.2	n.s.	1.6	n.s.	7.2	n.s.	1.2	23.1 \pm 1.2	7.2	32.3 \pm 1.2
		US	69.3 \pm 0.9	n.c.	n.c.	46.7 \pm 1.2	n.c.	n.c.	67.1 \pm 1.3	63.9 \pm 1.2				
	BCR 701	Conv	0.2	79.2 \pm 1.3	39	55.4 \pm 1.2	15	36.1 \pm 1.2	4.1	48.5 \pm 1.2	2.4	20.0 \pm 1.3	12	14.0 \pm 1.2
		US	71.2 \pm 1.0	n.t.	n.t.	n.t.	n.t.	n.s.	34.3 \pm 1.2	n.s.				
	BCR 601	Conv	0.5	32.4 \pm 1.4	3.1	55.2 \pm 1.3	21	69.1 \pm 1.4	1.6	n.s.	5.4	17.4 \pm 1.3	29	31.4 \pm 1.3
		US	50.5 \pm 1.2	n.t.	n.t.	67.1 \pm 1.2	n.t.	n.t.	58.4 \pm 1.2	n.t.				

^a n.s.) porcentaje de readsorción no significativo < 5% ^b n.c.) Monoetapa no comparable al convencional, impide evaluar la readsorción

^c n.t.) no trazable, impide evaluar la readsorción

^d n.d.) no dopado al no disponer de datos de fraccionación < LOD

Por otra parte, el hecho de que de forma generalizada, la aplicación de los ultrasonidos y la cavitación inducida, active o genere superficies frescas sobre las que se puede favorecer la readsorción con respecto al SES convencional, a pesar de que el tiempo de extracción sea más reducido en la variante acelerada. De este modo, la alternativa más viable será la del SES acelerado por procesos monoetapa.

6.3.4. READSORCIÓN EN MUESTRAS REALES. APLICACIÓN DEL SM&T-SES CONVENCIONAL Y LA VARIANTE ACELERADA POR PROCESOS MONOETAPA

La selección del SM&T-SES frente al BCR-SES a la hora de evaluar los fenómenos de readsorción sobre muestras reales se basa por una parte en las mejoras en la reproducibilidad y extractabilidad en la fracción reducible del SM&T-SES con respecto al BCR-SES. Por otra parte, para el SM&T-SES existe un mayor número de matrices que presentan resultados certificados o indicativos que permiten verificar la trazabilidad de los resultados experimentales. Esto contribuye a que los procesos de readsorción y redistribución se caractericen mejor de forma que es posible discernir con mayor claridad, si los resultados obtenidos son debidos a errores experimentales o son atribuibles a fenómenos de readsorción. En cualquier caso, la importancia del fenómeno de readsorción en ambos SES resulta semejante y únicamente aparecen discrepancias reseñables en el caso del Cd en la fracción reducible y oxidable y Ni en la fracción oxidable para el BCR 701, en los que el SM&T-SES libera menores cantidades de estos elementos y presentan un mayor grado de readsorción que en el BCR-SES. En este caso, es posible que las cantidades superiores liberadas en el BCR-SES, pueden saturar la fracción oxidable y la residual, de forma que no se produzca readsorción, cosa que en el SM&T-SES si puede producirse, al ser menor la cantidad de elementos que se liberan. Por otra parte, también se evalúa el fenómeno de la readsorción al emplear la metodología de procesos monoetapa, la mejor de las dos alternativas aceleradoras de los SES, tanto por una readsorción semejante al SM&T-SES convencional, como por el mayor número de elementos trazables.

Las muestras empleadas proceden del asentamiento minero de Salsigne, descrito ampliamente en el capítulo 4. Cabe destacar que no se evaluó la readsorción ni de As ni de Cr al carecer de fraccionación trazable del primero y unos muy bajos niveles de Cr en las distintas fracciones, lo que dificulta el dopaje de las muestras estudiadas. Al igual que en el caso de los CRMs, fue necesaria la fraccionación convencional previa de las muestras para evaluar las concentraciones dopantes a emplear. La fraccionación derivada tanto del SES convencional (apartado 4.3.3) como del SES acelerado, no mostró diferencias significativas, aunque considerando la falta de trazabilidad observada en el estudio

de los CRMs, concretamente para los casos de Cu, Ni y Pb en la segunda fracción y Ni en la tercera fracción, estos datos deberán considerarse únicamente como indicativos.

Tabla 6.12. Sumario de los resultados (concentraciones) derivadas de la fraccionación de las muestras del área minera de Salsigne empleando el SM&T-SES convencional y la variante acelerada por procesos monoetapa. (mg kg⁻¹).

ETAPA	Elemento	S4		S5	
		Conv	Mono	Conv	Mono
Fracción soluble en ácido	Cd	1.40 ± 0.03	1.40 ± 0.03	1.490 ± 0.005	1.490 ± 0.005
	Cu	82 ± 3	82 ± 3	87.1 ± 1.1	87.1 ± 1.1
	Ni	3.6 ± 0.2	3.6 ± 0.2	3.95 ± 0.12	3.95 ± 0.12
	Pb	4.3 ± 0.7	4.3 ± 0.7	3.13 ± 0.13	3.13 ± 0.13
	Zn	44.0 ± 0.2	44.0 ± 0.2	62.3 ± 0.9	62.3 ± 0.9
Fracción reducible	Cd	0.43 ± 0.09	0.38 ± 0.12	1.8 ± 0.4	1.4 ± 0.5
	Cu	99.4 ± 1.5	94.2 ± 1.7	173 ± 8	162 ± 5
	Ni	2.9 ± 0.2	2.4 ± 0.4	5.6 ± 0.7	5.0 ± 1.0
	Pb	108 ± 10	102 ± 13	118 ± 6	102 ± 10
	Zn	34 ± 4	33 ± 6	54.6 ± 1.9	50.1 ± 1.4
Fracción oxidable	Cd	0.010 ± 0.002	0.045 ± 0.010	0.011 ± 0.003	0.035 ± 0.004
	Cu	72 ± 4	68 ± 5	622 ± 37	610 ± 52
	Ni	10.3 ± 0.7	9.8 ± 1.0	14.0 ± 0.7	13.1 ± 0.5
	Pb	4.2 ± 0.2	4.4 ± 0.6	4.2 ± 0.5	4.5 ± 0.6
	Zn	0.015 ± 0.002	0.050 ± 0.010	5.4 ± 0.7	4.8 ± 0.4
ETAPA	Elemento	S6		S16	
		Conv	Mono	Conv	Mono
Fracción soluble en ácido	Cd	3.0 ± 0.6	3.0 ± 0.6	0.78 ± 0.02	0.78 ± 0.02
	Cu	17.9 ± 1.4	17.9 ± 1.4	123 ± 8	123 ± 8
	Ni	10.2 ± 0.6	10.2 ± 0.6	2.86 ± 0.09	2.86 ± 0.09
	Pb	7.1 ± 0.5	7.1 ± 0.5	2.47 ± 0.15	2.47 ± 0.15
	Zn	33.4 ± 0.6	33.4 ± 0.6	76 ± 12	76 ± 12
Fracción reducible	Cd	3.3 ± 0.7	3.0 ± 1.0	1.31 ± 0.12	1.24 ± 0.18
	Cu	215 ± 23	207 ± 28	151.4 ± 0.7	135 ± 5
	Ni	10.0 ± 0.3	9.4 ± 0.6	4.2 ± 1.0	4.0 ± 0.3
	Pb	276 ± 9	261 ± 11	51 ± 2	46 ± 4
	Zn	94 ± 5	91 ± 7	38.1 ± 1.5	39 ± 3
Fracción oxidable	Cd	0.52 ± 0.12	0.46 ± 0.15	0.52 ± 0.09	0.45 ± 0.08
	Cu	168 ± 5	171 ± 3	212 ± 3	218 ± 10
	Ni	13.6 ± 0.6	12.9 ± 0.3	25.9 ± 0.5	26.2 ± 0.8
	Pb	26.5 ± 1.3	27.2 ± 1.5	2.9 ± 0.2	3.4 ± 0.4
	Zn	59.5 ± 1.8	61.2 ± 1.8	61 ± 7	59 ± 10

Combinando los datos de la Tabla 6.12 y la Tabla 6.13, puede apreciarse la readsorción de los distintos elementos en las diferentes etapas de los SES aplicados sobre las muestras estudiadas, así como extraerse unas tendencias en la readsorción observada.

En el caso del Cd, puede apreciarse que la readsorción fundamentalmente se centra en la fracción reducible. Las muestras que presentan mayor readsorción se caracterizan por presentar el contenido más elevado de aluminosilicatos, S4 y S6. Este hecho se encuentra en concordancia con lo observado en el estudio de redistribución de las cantidades readsorbidas de Cd en la fracción reducible para el SRM 2710, donde la fracción residual era la principal receptora a través de la difusión hacia posiciones de adsorción internas de la red de aluminosilicatos por migración del metal o precipitación superficial, originándose estructuras cristalinas más estables.^{51,52} La readsorción observada en la primera fracción es ligeramente inferior a la observada en la fracción reducible. Las muestras que presentan mayor readsorción son aquellas que presentan mayor contenido de óxidos de Fe, (S5 y S16), de modo que la fracción reducible será la destinataria de las cantidades readsorbidas, al igual que como se observó en los estudios de redistribución para el SRM 2710, apartado 6.3.2. Finalmente, la evaluación de la readsorción en la fracción oxidable se ve dificultada por unas concentraciones muy cercanas o inferiores a los límites de detección de la técnica instrumental, aunque en aquellas muestras donde es posible su determinación, no se aprecia una readsorción significativa. En el caso de la fracción reducible, los resultados son ligeramente inferiores a los expuestos por el método convencional, aunque no se observan correlaciones claras con la composición de la muestra.

Tabla 6.13. Composición mayoritaria de las muestras (Procedente de la Tabla 4.4).

Componentes mayoritarios (%)	Muestra S4	S5	S6	S16
SiO ₂	69,3 ± 0,5	43,1 ± 0,2	60,0 ± 1,0	55,7 ± 0,5
Al ₂ O ₃	13,18 ± 0,09	6,1 ± 0,2	12,0 ± 0,5	9,63 ± 0,04
Fe ₂ O ₃	7,3 ± 0,3	25,2 ± 0,3	8,36 ± 0,09	16,1 ± 0,7
CaO	0,64 ± 0,02	2,10 ± 0,09	4,46 ± 0,09	0,93 ± 0,04
MgO	1,44 ± 0,02	2,48 ± 0,02	1,97 ± 0,04	1,84 ± 0,02
K ₂ O	3,19 ± 0,04	1,93 ± 0,04	2,46 ± 0,02	2,55 ± 0,04
TiO ₂	0,80 ± 0,02	0,45 ± 0,04	0,64 ± 0,02	0,60 ± 0,02
MnO	0,10 ± 0,02	0,08 ± 0,02	0,18 ± 0,02	0,04 ± 0,02
P ₂ O ₅	0,09 ± 0,04	0,19 ± 0,04	0,13 ± 0,04	0,12 ± 0,02
M.O.	0,217 ± 0,006	0,375 ± 0,015	0,080 ± 0,007	0,08 ± 0,02

En el caso del Cu, al igual que en los CRMs (excepto los sedimentos de lago), se observa una elevada readsorción en la primera fracción y bastante reducida en la fracción oxidable. De nuevo, el mayor contenido de óxidos de Fe caracteriza a las muestras que presentan esta mayor readsorción en la primera fracción, indicando que probablemente la fracción reducible sea la fracción readsorbente, de modo a análogo a lo que se observó en los estudios de redistribución para los CRMs BCR 141R y 601.

Mientras, en la fracción oxidable no se observa una tendencia clara en función de la composición de las muestras, a excepción de que la muestra que libera menor contenido de Cu es la que presenta una readsorción no significativa. Sin embargo, al considerar la fracción reducible puede apreciarse una clara diferencia de esta fracción con respecto a lo observado en los CRMS, dado que se obtienen unos porcentajes de readsorción bastante considerables. Dicha diferencia podría explicarse en términos de la carga contaminante y la composición de la muestra, de modo que las cantidades liberadas no son lo suficientemente elevadas como para saturar las posiciones de intercambio de la fracción oxidable o residual, especialmente esta última. En este sentido, hay que considerar que a pesar de la elevada afinidad de la materia orgánica por el Cu, los reducidos porcentajes de materia orgánica, así como el grado de saturación de las muestras de Salsigne pueden ser lo suficientemente significativos como para favorecer preferiblemente la readsorción por parte de la fracción residual. Al no efectuar estudios de redistribución no puede diferenciarse cual es la principal fracción readsorbente, aunque si puede apreciarse que la readsorción se encuentra favorecida en aquellas muestras que presentan un contenido de aluminosilicatos más elevado como es el caso de S4 y S6. En cuanto al SES acelerado no se aprecian diferencias significativas en los porcentajes de readsorción expuestos para este elemento.

Análogamente a lo observado en el conjunto de CRMs, las tendencias de readsorción para Ni en las muestras reales indican la importancia de este fenómeno en el caso de la fracción oxidable y la asociación de este elemento con la fracción residual, la cual podría explicar los porcentajes de readsorción observados, como por ejemplo en la primera fracción, donde los valores más elevados son los obtenidos para aquellas muestras que presentan unos valores más elevados de aluminosilicatos, S4 y S6. En cuanto la fracción reducible, los valores son poco destacables o no significativos. De forma generalizada, no se aprecian diferencias significativas en los porcentajes de readsorción determinados por el método acelerado, aunque hay que tener en cuenta que para alguno de los CRMs empleados en la validación del procedimiento acelerado, los resultados indicaron una falta de trazabilidad para este elemento, concretamente en las fracciones reducible y oxidable.

El fenómeno de la readsorción en el caso del Pb, quizás resulte más discrepante con respecto a lo observado en el conjunto de CRMs. De hecho, puede apreciarse una reducción de la readsorción en la primera fracción mientras que aumenta en la segunda.

Tabla 6.14. Cantidades añadidas M(μg) y porcentaje de readsorción Read(%) para los distintos elementos en diferentes muestras de suelos contaminados al aplicar el SM&T-SES, en la variante convencional (Conv) y en la variante acelerada por procesos monoetapa (Mono). *En cursiva y sombreados aquellos elementos para los que se observaron diferencias significativas entre la fraccionación convencional y acelerada al estudiar la readsorción empleando CRMs.* Los resultados se expresan como media \pm intervalo de confianza. n=3.

	Muestra	Método	Cd		Cu		Ni		Pb		Zn	
			M (μg)	Read (%)	M (μg)	Read (%)	M (μg)	Read (%)	M (μg)	Read (%)	M (μg)	Read (%)
Fracción soluble en ácido	S4	Conv	0.4	15.1 \pm 1.2	25	58 \pm 4	1.0	43 \pm 2	1.2	45 \pm 2	12	51 \pm 4
		Mono	0.4	15.1 \pm 1.2	25	58 \pm 4	1.0	43 \pm 2	1.2	45 \pm 2	12	51 \pm 4
	S5	Conv	0.4	21.2 \pm 1.3	25	69 \pm 4	1.0	n.s. ^a	1.0	64 \pm 2	20	64 \pm 4
		Mono	0.4	21.2 \pm 1.3	25	69 \pm 4	1.0	n.s.	1.0	64 \pm 2	20	64 \pm 4
	S6	Conv	1.0	9.2 \pm 1.2	5.0	51 \pm 6	3.0	32 \pm 2	2.0	44.3 \pm 1.7	9.0	45 \pm 4
		Mono	1.0	9.2 \pm 1.2	5.0	51 \pm 6	3.0	32 \pm 2	2.0	44.3 \pm 1.7	9.0	45 \pm 4
	S16	Conv	0.2	24.0 \pm 1.7	35	65 \pm 3	1.0	n.s.	1.0	57 \pm 2	20	61 \pm 4
		Mono	0.2	24.0 \pm 1.7	35	65 \pm 3	1.0	n.s.	1.0	57 \pm 2	20	61 \pm 4
Fracción reducible	S4	Conv	0.1	32 \pm 2	28	75 \pm 5	1.0	6.2 \pm 0.6	30	53 \pm 2	10	12.2 \pm 1.1
		Mono	0.1	25.7 \pm 1.3	28	71 \pm 4	1.0	n.s.	30	50 \pm 4	10	8.4 \pm 1.0
	S5	Conv	0.5	25 \pm 2	45	52 \pm 3	1.5	n.s.	35	47 \pm 3	15	9.0 \pm 0.6
		Mono	0.5	22 \pm 4	45	44 \pm 4	1.5	n.s.	35	45.2 \pm 1.9	15	n.s.
	S6	Conv	1.0	35.1 \pm 1.2	60	60 \pm 5	3.0	7.8 \pm 1.2	75	57 \pm 2	25	13.3 \pm 1.3
		Mono	1.0	31.2 \pm 1.2	60	52 \pm 4	3.0	n.s.	75	47.1 \pm 1.6	25	9.2 \pm 1.4
	S16	Conv	0.4	30.1 \pm 1.3	40	58 \pm 4	1.2	8.2 \pm 0.8	15	39.3 \pm 1.9	10	7.1 \pm 1.1
		Mono	0.4	27.3 \pm 1.3	40	51 \pm 3	1.2	7.2 \pm 1.3	15	31.3 \pm 1.2	10	n.s.
Fracción oxidable	S4	Conv	n.d. ^b	-	20	n.s.	3.0	23.0 \pm 1.9	1.2	n.s.	n.d.	-
		Mono	n.d.	-	20	n.s.	3.0	19.2 \pm 1.6	1.2	n.s.	n.d.	-
	S5	Conv	n.d.	-	170	15.3 \pm 1.8	4.0	37 \pm 2	1.2	n.s.	1.5	n.s.
		Mono	n.d.	-	170	19.2 \pm 1.3	4.0	33 \pm 2	1.2	n.s.	1.5	n.s.
	S6	Conv	0.1	n.s.	45	9.2 \pm 0.6	4.0	26 \pm 2	7.0	6.1 \pm 0.6	20	20.0 \pm 1.0
		Mono	0.1	n.s.	45	12.3 \pm 1.6	4.0	22.1 \pm 1.7	7.0	n.s.	20	18.6 \pm 0.6
	S16	Conv	0.1	n.s.	60	10 \pm 2	7.0	28.0 \pm 1.8	1.0	n.s.	20	21.1 \pm 1.2
		Mono	0.1	n.s.	60	8.7 \pm 1.9	7.0	32.3 \pm 1.7	1.0	7.3 \pm 0.8	20	18.4 \pm 1.1

^a n.s.) Porcentaje de readsorción no significativo < 5%

^b n.d.) No dopado al no disponer de datos de fraccionación < LOD

A partir de lo observado en el estudio de la redistribución de las cantidades readsorbidas en los CRMs, la fracción reducible puede ser la causante de la readsorción dada la elevada afinidad de este elemento por dichos óxidos,⁴¹ confirmándose dicha afinidad en las muestras de Salsigne donde las muestras con mayor contenido de óxidos de Fe son las que presentan la readsorción más elevada, S5 y S16. En cuanto a la fracción reducible, la readsorción aumenta para las muestras que presentan un contenido más elevado de aluminosilicatos, aunque sería necesario considerar el papel que desarrolla la materia orgánica en esta readsorción aspecto que no ha sido objeto del presente estudio. De cualquier modo, siguiendo los resultados obtenidos en el estudio de la redistribución para los distintos CRMs, la fracción residual resulta ser la fracción readsorbente mayoritaria. Por otra parte, las readsorciones resultan prácticamente inexistentes en la fracción oxidable, probablemente debido al bajo contenido de materia orgánica de las muestras estudiadas. Como para otros elementos trazables al método convencional, para Pb, el SM&T-SES acelerado presenta diferencias apreciables en la fracción reducible en forma de unos porcentajes de readsorción ligeramente inferiores a los correspondientes del proceso convencional, aunque estas diferencias no son lo suficientemente significativas como para que ambos procesos no puedan ser comparables.

Finalmente en el caso del Zn, al igual que para la mayor parte de CRMs, la readsorción más importante se produce en la fracción soluble en ácido. Sin embargo, a diferencia de los CRMs, los porcentajes de readsorción en las muestras reales tienden a aumentar al incrementarse los contenidos de Zn liberados, este hecho puede atribuirse fundamentalmente a la no saturación de las fases receptoras de Zn. Como destino de las cantidades readsorbidas podría considerarse la fracción reducible, de hecho la mayor readsorción se da en las muestras que presentan un mayor contenido de óxidos de Fe, sin embargo los estudios de redistribución de la readsorción en los CRMs indicaban que tanto la fracción residual como la reducible pueden desempeñar el papel de fracción receptora, dependiendo de la carga contaminante de las muestras. En el caso de la fracción reducible, los porcentajes obtenidos se encuentran en consonancia con lo observado por los CRMs, denotando de forma generalizada que aunque ligeramente significativos, la importancia de la readsorción en la fracción reducible es limitada y que tanto la fracción oxidable y la residual pueden ser el destino de las cantidades readsorbidas a pesar de presentar una mayor afinidad por otros elementos como Cu, Pb o Ni. En cuanto a la fracción oxidable, la escasa readsorción, se limita a las muestras en las que las cantidades de Zn liberadas son significativas, es decir S6 y S16, muestras que por otra parte se caracterizan por un contenido elevado de aluminosilicatos. Al igual que para el resto de elementos trazables con respecto al proceso

convencional, la readsorción no se ve favorecida especialmente en el caso de aplicar la variante acelerada por procesos monoetapa.

6.4. CONCLUSIONES

Como herramientas informativas, los SES se caracterizan por proporcionar información acerca de la movilidad disponibilidad o persistencia de los metales como elementos contaminantes. Ante un inconveniente de los SES como son los fenómenos de readsorción y redistribución, se ha procedido a determinar el efecto de la readsorción en el BCR-SES y el SM&T-SES (la variante actual), así como en sus variantes aceleradas, ya sea por ultrasonidos o por proceso monoetapa sobre distintas muestras de suelos y sedimentos contaminados (incluyendo materiales de referencia). Se ha observado que dichos procesos de readsorción dependen tanto del metal contaminante como especialmente de la composición de la matriz de la muestra

Este estudio de la readsorción se ha encontrado limitado por la trazabilidad en las variantes aceleradas respecto al SES convencional, dado que se impuso esta condición para evitar la introducción de errores experimentales que dificulten la interpretación de los procesos de readsorción. Factores como el contenido de carbonatos, óxidos de hierro y manganeso, materia orgánica, concentración del dopaje o saturación de las fracciones remanentes como consecuencia de la carga contaminante que presentan las muestras han sido considerados como responsables de los resultados de readsorción observados.

Independientemente del SES empleado, BCR-SES o SM&T-SES, ha podido observarse que los porcentajes de readsorción más importantes se determinan en la fracción soluble en ácido y en la fracción oxidable. Especialmente destacable resulta la significativa subestimación que puede derivarse de las cantidades movilizables o disponibles (contenidos liberados en la primera fracción del SES) de elementos como Cu y Pb, de manera genérica en matrices de diferentes composiciones. Mientras en el caso del Pb, tanto bibliográficamente como experimentalmente, se ha demostrado que la fracción reducible es la principal causante de la readsorción más elevada (la de la primera fracción), en el caso del Cu, tanto la fracción reducible como la oxidable, son los principales destinos y por tanto, causantes de las readsorciones acaecidas en la fracción soluble en ácido. Ambos SES no muestran una readsorción significativa en la fracción reducible, lo que implica una buena selectividad del extractante.

En el estudio de la readsorción y redistribución del SM&T-SES, resulta destacable el hecho que el BCR 601, diseñado específicamente para certificar los contenidos de las distintas fracciones de los SES, sea

uno de los que presenta mayor grado de readsorción. Debido a ello, sería necesario validar nuevamente los valores certificados de dicho CRM teniendo en cuenta los fenómenos de readsorción y redistribución, dado que en caso contrario, o se ofrecen modificaciones del SES propuesto, o la utilidad de la fraccionación obtenida puede inducir a confusión, especialmente para las fracciones más lábiles y para elementos como el Pb. Sin embargo, son necesarios estudios adicionales para verificar de forma unívoca la redistribución, empleando para ello, técnicas radioquímicas.

En cuanto a los procedimientos acelerados, para el BCR-SES, la readsorción generalmente superior en SES acelerado por procesos monoetapa con respecto al proceso convencional, limita su aplicabilidad a la fraccionación de Cd y Ni en matrices de características similares a las empleadas en este estudio, dado que los porcentajes obtenidos son semejantes a los del proceso convencional. No obstante, al considerar el SM&T-SES, no se han observado diferencias significativas entre los procesos monoetapa y el convencional, mientras la aplicación de los ultrasonidos favorece la readsorción. Para el proceso por ultrasonidos, la posible exposición de nuevas superficies y centros de adsorción en las fracciones remanentes, como consecuencia de la disolución y/o disgregación de dichas fracciones debido a la cavitación inducida por los ultrasonidos, puede ser el factor responsable de los porcentajes de readsorción observados. Esto determina que el efecto de las fracciones inatacadas sobre el fenómeno de la readsorción es poco significativo, por lo que la aplicabilidad sobre muestras reales no se ve invalidada. Es más, a diferencia de la variante por ultrasonidos, la trazabilidad y comparabilidad con respecto al SES convencional es superior, lo que se convierte en un argumento adicional para recomendar dicho procedimiento como alternativa para acelerar los procedimientos de extracción.

En lo referente al estudio de la readsorción al aplicar tanto la variante convencional, como la acelerada por procesos monoetapa del SM&T-SES sobre muestras reales, puede apreciarse que no se observan diferencias significativas en el grado de readsorción y que las tendencias observadas de forma general en los CRMs, parecen repetirse. Es decir, tendencias como las elevadas readsorciones de Cu y Pb en la fracción soluble en ácido y unas más que probables redistribuciones hacia la fracción reducible, son también observadas en las muestras del área minera de Salsigne, lo que dependiendo del grado de contaminación de las muestras, puede conducir a una considerable sub o sobreestimación de los contenidos de los metales en las distintas fracciones.

Sin embargo, por otra parte, los procesos de readsorción y redistribución de las trazas metálicas en muestras de origen geológico, observados tras la aplicación de los SES, pueden concebirse como

procesos de atenuación y asimilación natural, los cuales pueden haber sucedido con anterioridad y en mayor medida, a lo observado en el estudio de la fraccionación. Por el momento y dada la carencia de un SES libre de readsorción y redistribución, la aplicación de los SES, más que provocar una incorrecta interpretación de la fraccionación, hay que considerarlos como una vía para caracterizar mejor fenómenos como la readsorción y redistribución. Este hecho permite enriquecer la información que se deriva de la fraccionación obtenida, de forma que los SES ayuden a comprender el comportamiento de los metales en las muestras geológicas.

BIBLIOGRAFÍA

- 1 Aualiita, T. U., Pickering, W. F., 1988. *Talanta* 35(7), 559.
- 2 Jouanneau, J. M., Latouche, C., Pautrizel, F., 1983. *Environ. Technol. Lett.* 4, 509.
- 3 Shuman, L. M., 1983. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 47, 565.
- 4 Bermond, A. P., 1992. *Environ. Technol.* 13, 1175.
- 5 Ma, Y.B., Uren, N.C., 1998. *Geoderma* 84, 157.
- 6 Ho, M.D., Evans, G. J., 2000. *Environ. Sci. Technol.* 34, 1030.
- 7 Kheboian, C., Bauer, F., 1987. *Anal. Chem.* 59, 1417.
- 8 Raksasataya, M., Landon, A.G., Kim, N.K., 1996. *Anal. Chim. Acta* 332, 1.
- 9 Xiao-Quan, S., Bin, C., 1993. *Anal. Chem.* 65, 802.
- 10 Belzile, N., Lecomte, P., Tessier, A., 1989. *Environ. Sci. Technol.* 23, 1015.
- 11 Irene, M., Lo, C., Yang, X. Y., 1998. *Waste Manage.* 18, 1.
- 12 Roger, B., 1986. *Environ. Technol. Lett.* 7, 539.
- 13 Bermond, A. P., Yousfi, I. 1997. *Environ. Technol.* 18, 219.
- 14 Ajayi, S. O., Vanloon, G. W., 1989. *Sci. Total Environ.* 87/88, 171
- 15 Kim, N.D., Fergusson, J.E., 1991. *Sci. Total Environ.* 105, 191.
- 16 Whalley, C., Grant, A., 1994. *Anal. Chim. Acta* 291, 287.
- 17 Tessier, A., 1980. *Anal. Chem.* 60, 1475.
- 18 Belzille, N., Lecomte, P., Tessier, A., 1989. *Environ. Sci. Technol.* 23, 1015.
- 19 Oakley, S.M., Nelson, P.O., Williamson, K.J., 1981. *Environ. Sci. Technol.* 14, 1326.
- 20 Rapin, F., Tessier, A., Campbell, P.G.C., Carignan, R., 1986. *Environ. Sci. Technol.* 20, 836.
- 21 Rendell, P.S., Batley, G. E., 1980. *Environ. Sci. Technol.* 14, 314.
- 22 Bermond, A., 2001. *Anal. Chim. Acta* 445, 79.
- 23 Tipping, E., Hetherington, N.B., Hilton, J., Thompson, D., Bowies, E., Hamilton, T.J., 1985. *Anal. Chem.* 57, 1944.
- 24 Ariza, J.L.G., Giraldez, I., Rodas, D.S., Morales, E., 1999. *Anal. Chim. Acta* 399, 295.
- 25 Ariza, J.L.G., Giraldez, I., Rodas, D.S., Morales, E., 2000. *Anal. Chim. Acta* 414, 151.
- 26 Raksasataya, M., Landon, A.G., Kim, N.D., 1997. *Anal. Chim. Acta* 347, 313.
- 27 Howard, J.L., Shu, J., 1996. *Environ. Poll.* 91, 89.
- 28 Howard, J.L., Vanderbrink, W.J., 1999. *Environ. Poll.* 106, 285.
- 29 Coetze, P.P., Gouws, K., Pleffemann, S., Yacoby, M., Howell, S., Drivjer, L., 1995. *Water SA.*, 21, 51.

-
- ³⁰ Ho, M. D., Evans, G. J., 1997. *Anal. Commun.* 34, 363.
- ³¹ Sahuquillo, A., López-Sánchez, J.F., Rubio, R., Rauret, G., Thomas, R.P., Davidson, C.M., Ure, A.M., 1999. *Anal. Chim. Acta* 382, 317
- ³² Hermann, R., Neumann, P., 1985. *Sci. Total Environ.* 43, 1.
- ³³ Waller, P.A., Pickering, W.F., 1992. *Chem. Speciation Bioavailability* 4, 29.
- ³⁴ Samadinou, V., Fytianos, K., 1987. *Sci. Total Environ.* 67, 279.
- ³⁵ Qiang, T., Xiao-Quan, S., Jin, Q., Zhe-Ming, N., 1994. *Anal. Chem.* 66, 3562.
- ³⁶ Hall, G.E.M., Gauthier, G., Pelchat, J.C., Pelchat, P., Vaive, J.E., 1996. *J. Anal. At. Spectrom.* 11, 787.
- ³⁷ Zimdahl, R.L., Skogerboe, R.K., 1977. *Environ. Sci. Technol.* 11, 1202.
- ³⁸ Brady, P.V., Cygan, R.T., Nagy, K.L., 1998. Surface charge and metal sorption to Kaolinite. Jenne, E.A. Ed., *Adsorption of metals by geomedial media*. Academic Press, San Diego, USA.
- ³⁹ Gier, S., Johns, W.D., 2000. *Appl. Clay Sci.* 16, 289.
- ⁴⁰ Swallow, K.C., Hume, D.N., Morel, F.M.M., 1980. *Environ. Sci. Technol.* 48, 921.
- ⁴¹ Gilmore, E.A., Evans, G.J., Ho, M.D., 2001. *Anal. Chim. Acta* 439, 139.
- ⁴² Rendell, P.S., Batley, G.E., 1980. *Environ. Sci. Technol.* 14, 314.
- ⁴³ Indicative values for extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in sediment 601 following the modified BCR-sequential extraction (three-step) procedure. Addendum to EUR-report 17554 EN. CRM. European Commission BCR Information Reference Materials. Luxembourg, EUR, 2000.
- ⁴⁴ The certification of the extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in freshwater sediment following a three-step sequential extraction procedure CRM 701, European Commission BCR Information Reference Materials. Luxembourg, EUR, 2001.
- ⁴⁵ The certification of the EDTA and acetic acid extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in sewage sludge amended soils, CRMs 483 and 484. European Commission BCR Information Reference Materials. Luxembourg, EUR, 1995.
- ⁴⁶ Sutherland, R.A., Tack, F.M.G., 2002. *Anal. Chim. Acta* 454, 249.
- ⁴⁷ Sutherland, R., Tack, F.M.G., 2002. *Anal. Chim. Acta* 454, 249.
- ⁴⁸ Lo, I. M.-C., Yang, X. Y., 1998. *Waste Manage.* 18, 1.
- ⁴⁹ Ho, M.D., Evans, G.J., 2000. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 1030.
- ⁵⁰ Chomchoei, R., Shiwotana, J., Pongsakul, P., 2002, *Anal. Chim. Acta* 472, 147.
- ⁵¹ Spadini, L., Manceau, A., Schindler, P.W., Charlet, L., 1994. *J. Colloid Interface Sci.* 168, 73.

⁵² Bruemmer, G.W., Gerth, J., Tiller, K.G., 1988. *J. Soil Sci.* 39, 37.

⁵³ Tessier, A., Campbell, P.G.C., 1991. *Water Res.*, 25, 115.

CAPÍTULO 7
CONCLUSIONES GENERALES

7. CONCLUSIONES GENERALES

Considerando los objetivos planteados en el apartado 1.9 de esta memoria y tras los estudios desarrollados, los resultados descritos a lo largo del presente trabajo de investigación constituyen nuevas contribuciones tanto en el estudio de alguno de los inconvenientes de los SES, como nuevas aplicaciones de la fraccionación. A continuación se recogen las conclusiones más relevantes que se pueden extraer de los resultados obtenidos en los diferentes trabajos recogidos en la presente memoria. Como consecuencia de estos resultados, también se indican las necesidades de estudios futuros que puedan complementarlos.

En primer lugar se llevó a cabo la validación de las metodologías analíticas utilizadas tanto en las extracciones secuenciales convencionales como en las extracciones secuenciales aceleradas por procedimientos monoetapa o por ultrasonidos, como paso previo a la aplicación de dichas técnicas en los estudios posteriores. Los resultados más relevantes de este proceso indican que:

1. Se han validado los procedimientos de extracción secuencial convencionales del BCR y del SM&T, así como las variantes aceleradas por medio de ultrasonidos y procedimientos monoetapa, determinando parámetros de calidad tales como la exactitud, precisión, sensibilidad, rapidez o costes. De este modo, los resultados obtenidos en la presente memoria pueden ser reproducidos siguiendo el mismo protocolo y empleando los mismos materiales en otros laboratorios, con la excepción de Cr en F3 para el SM&T-SES, para el que se observa una falta de trazabilidad, lo que limita la aplicabilidad y comparabilidad para este elemento, concretamente en la fracción oxidable de este SES. Por otra parte, destaca el desarrollo y puesta a punto de
 - i. Una metodología de pseudodigestión de muestras de suelos y sedimentos, acelerada mediante microondas y alternativa al procedimiento convencional de pseudodigestión por reflujo. Para ello fue necesario un diseño de experimentos y la verificación de éste, obteniéndose las superficies de respuesta cualitativas para cada uno de los metales contaminantes considerados.

En estos estudios de validación se detectaron como necesidades futuras más relevantes:

- A. Ampliar el número de matrices sobre las que efectuar la validación de los SES, tanto convencionales como acelerados, a fin de ampliar el espectro de matrices disponibles con contenidos certificados o indicativos y de este modo mejorar la comprensión del efecto de la composición de la matriz sobre los SES acelerados, especialmente en el caso de los ultrasonidos donde la interacción de los extractantes y las fracciones de la muestra se llevan a cabo de forma distinta a lo que sucede en el proceso convencional o la variante acelerada por procesos monoetapa.
- B. Optimizar las condiciones de sonicado buscando las variables más influyentes en función del tipo de matriz considerada, de modo que puedan determinarse aquellos elementos más reproducibles para los que se podrá recomendar el método acelerado de fraccionación por ultrasonidos.
- C. Finalmente, indicamos como muy interesante desarrollar una nueva alternativa de aceleración de los SES al combinar los procedimientos monoetapa y las extracciones con ultrasonidos. El empleo de una metodología similar a la utilizada en los estudios aquí presentados y la aplicación de condiciones optimizadas al máximo número de matrices de origen geológico, a fin de obtener la mayor representatividad posible, puede constituir la continuidad natural de los estudios recogidos en la presente memoria.

En segundo lugar y dentro de las aplicaciones derivadas de la fraccionación relacionadas con el análisis multivariable y la geoestadística, los resultados principales indican que:

2. La aplicación de las técnicas de análisis estadístico multivariable, concretamente del PCA y el HCA, sobre las muestras medioambientales del área minera de Salsigne, revelan un aumento de la movilidad y disponibilidad de los diferentes metales a lo largo del sistema de alcantarillado, especialmente en las proximidades del área de almacenamiento de residuos. Este aumento se produce independientemente de la movilidad característica de los distintos metales, entendida como el contenido representado por las diferentes fracciones obtenidas al aplicar el SM&T-SES. En total pueden distinguirse tres grupos de muestra (Grupo I, II y III), en los que los distintos elementos presentan patrones de fraccionamiento significativamente diferentes.

3. La elevada concentración de los elementos contaminantes en algunas muestras, especialmente en las clasificadas como Grupo I donde la contaminación es extrema, convierte el posible agotamiento de los extractantes en un importante factor contribuyente al enmascaramiento de la fraccionación real de los elementos, especialmente del As. En este caso, la fraccionación de As sólo es indicativa de la secuencia de extractantes utilizada pero no informa de su relación con las distintas fases del suelo. Este último aspecto deberá ser tratado mediante un SES específico para oxoaniones.
4. El empleo combinado de los datos de fraccionación y las herramientas geoestadísticas, han permitido obtener mapas de distribución horizontal de los diferentes elementos contaminantes. La principal aportación se centra en que dichos mapas delimitan el área a monitorizar, considerando fundamentalmente la movilidad de dichos contaminantes, representadas como las distintas fracciones del SM&T-SES y no el contenido pseudototal de los elementos, que sólo indicaría la peor situación posible. Por otra parte, los estudios geoestadísticos revelan interesantes relaciones entre el modelo de ajuste y el carácter movilizable de las distintas fracciones. Así, se observa una tendencia en la que los contenidos menos movilizables se relacionan con modelos exponenciales, mientras que los contenidos más movilizables, son mejor explicados por modelos de variación más suave (esférico o lineal).

Como primeras aproximaciones, los estudios realizados abren nuevas vías de investigación con respecto a la aplicación combinada de la geoestadística, la quimiometría y la fraccionación, tales como:

- D. La continuación del estudio del área de Salsigne con la aportación de nuevas muestras, una vez sentadas las bases con las técnicas de análisis estadístico multivariable empleadas, podría considerar la aplicación de otras nuevas como el análisis discriminante lineal (LDA). Esta herramienta estadística permitiría derivar una regla de clasificación que sirva para agrupar nuevas muestras de características desconocidas en uno de los diferentes grupos ya identificados en función de las variables estudiadas, una vez identificadas aquellas variables con mayor poder discriminante.
- E. El desarrollo de nuevos SES que no se vean limitados por la contaminación de las muestras en estudio así como la comparación de diferentes SES especialmente para el caso del As, considerando asimismo la posible aceleración de éstos mediante procesos monoetapa o el empleo de la energía de ultrasonidos. En dicho desarrollo desempeñaría un papel importante la aplicación de diseño de experimentos.

- F. En el caso de la aplicación de la geoestadística resulta necesario realizar estudios comparativos de la distribución de los contaminantes en las distintas fracciones, obtenida en función del número de puntos de muestreo disponibles, a fin de evaluar la representatividad de los modelos de distribución obtenidos. Por otra parte, a partir del desarrollo de nuevos SES para oxoaniones como el As, pueden efectuarse estudios comparativos de la distribución del As en función del SES aplicado, a través de los mapas de distribución horizontal obtenidos.

En los estudios referentes a la evaluación del impacto de los metales como contaminantes en los sedimentos de carretera, en nuestro caso, los depositados en la autopista C-58 y la comparación de la fraccionación con respecto a las extracciones simples, los resultados más relevantes indican:

5. La existencia de elementos favorecidos antropogénicamente tales como Cu, Pb o Zn, como consecuencia de su enriquecimiento con respecto al nivel litogénico. Dicha identificación ha sido posible gracias a la determinación de la disponibilidad real de los elementos contaminantes considerando su variabilidad geoquímica, determinando parámetros como los factores de enriquecimiento (CER) o los valores medioambientales guía (ECGs). La caracterización de la movilidad, disponibilidad o persistencia de los metales considerados permite identificar las zonas afectadas de la autopista las cuales requieren una actuación preventiva en función de la movilidad o disponibilidad de los elementos contaminantes.
6. El empleo de extracciones simples proporciona una primera indicación de efectos como la acidez o la complejación sobre la movilidad de los distintos metales. La información derivada del empleo de los extractantes blandos se ve limitada por el grado de contaminación que presentan las muestras en estudio. Por otro lado, la comparación con respecto a la extracción secuencial, convierten al HCl (0,5 M) en un extractante candidato para efectuar determinaciones rápidas, eficaces y rutinarias, con resultados comparables a los proporcionados por los SES, especialmente si se consideran los elementos favorecidos antropogénicamente.

Ya que los estudios realizados sobre sedimentos de carretera constituyen una primera aproximación, es necesario realizar estudios complementarios, como los que sugerimos a continuación:

- G. Aumentar el número de muestras para delimitar mejor la contaminación a lo largo del área estudiada y dentro de ésta, reflejando la difusión de la contaminación tanto en distancia con

respecto a los puntos de muestreo, como en profundidad, a fin de evaluar el perfil de contaminación. La aplicación posterior de las técnicas de análisis estadístico multivariable empleadas en el capítulo 4 puede conducir a la identificación de relaciones entre las muestras y las variables seleccionadas en la caracterización de éstas.

- H. Por otra parte, podrían realizarse en combinación con la geoestadística, los mapas de distribución horizontal de la movilidad, disponibilidad o persistencia de los elementos favorecidos antropogénicamente, a fin de detallar una predicción más extensa del impacto contaminante a partir de los datos obtenidos.
- I. Dada la potencialidad de la utilización del HCl 0,5 M, surge la necesidad de armonizar, estandarizar y validar la extracción con este reactivo a fin de obtener un método alternativo. En este sentido es necesario ampliar el número de matrices de características geológicas sobre el cual pueda emplearse dicha extracción simple.

En lo referente al estudio de los inconvenientes de readsorción y redistribución dentro de las diferentes variantes de los SES, tanto convencional como aceleradas por ultrasonidos o procedimientos monoetapa, aplicados ya sea sobre materiales de referencia certificados o muestras reales, los resultados más relevantes indican:

- 7. Independientemente del SES empleado, BCR-SES o SM&T-SES, ha podido observarse que los porcentajes de readsorción más importantes se determinan en la fracción soluble en ácido y en la fracción oxidable. Especialmente destacable resulta la significativa subestimación que puede derivarse de las cantidades movilizables o disponibles (contenidos liberados en la primera fracción del SES) de elementos como Cu y Pb, de manera general en matrices de diferentes composiciones. Mientras en el caso del Pb, tanto bibliográficamente como experimentalmente, se ha demostrado que la fracción reducible es la principal causante de la readsorción más elevada (la de la primera fracción), en el caso del Cu, tanto la fracción reducible como la oxidable, son los principales destinos y por tanto, causantes de las readsorciones acaecidas en la fracción soluble en ácido.
- 8. En cuanto a los procedimientos acelerados, para el BCR-SES, la readsorción generalmente superior en el SES acelerado por procesos monoetapa con respecto al proceso convencional, limita su aplicabilidad a la fraccionación de Cd y Ni en matrices de características similares a las empleadas en este estudio, dado que los porcentajes obtenidos son semejantes a los del proceso convencional. No obstante, al considerar el SM&T-SES, no se han observado

diferencias significativas para los procesos monoetapa, mientras la aplicación de los ultrasonidos puede favorecer la readsorción al exponerse nuevas superficies y centros de adsorción en las fracciones remanentes, como consecuencia de disolución y/o disgregación de dichas fracciones debido a la cavitación inducida por los ultrasonidos.

9. En lo referente al estudio de la readsorción sobre muestras reales al aplicar tanto la variante convencional, como la acelerada por procesos monoetapa del SM&T-SES, puede apreciarse que no se observan diferencias significativas en el grado de readsorción y que las tendencias observadas de forma general en los CRMs, parecen repetirse. Es decir, tendencias como las elevadas readsorciones de Cu y Pb en la fracción soluble en ácido y unas más que probables redistribuciones hacia la fracción reducible son también observadas en las muestras del área minera de Salsigne, lo que dependiendo del grado de contaminación de las muestras, puede conducir a una considerable sub o sobreestimación de los contenidos de los metales en las distintas fracciones.

No obstante, las necesidades futuras se centran en

- J. Identificación inequívoca de las fases geoquímicas responsables de los procesos de readsorción de los diferentes metales estudiados. Para este objetivo nos proponemos la aplicación de metodologías alternativas basadas en métodos radioquímicos, tanto en los SES convencionales como en los SES acelerados, aplicados sobre CRMs y muestras reales.
- K. La evaluación de los fenómenos de redistribución sobre los SES acelerados, así como del fenómeno de readsorción sobre la combinación de ambas estrategias de aceleración de los SES, es decir el SES acelerado por procesos monoetapa acelerados mediante ultrasonidos, aplicados sobre CRMs y muestras reales.