

Anal. Real Acad. Nal. Farm., 2003, 69:

Artículo Original

Estudio de la influencia de los suelos contaminados por metales pesados en las aguas naturales*

CONCEPCIÓN GONZÁLEZ HUECAS, ANTONIO LÓPEZ LAFUENTE, LUIS MORENO MERINO¹, M^a DEL CARMEN MARTÍN

GÓMEZ², GLORIA LÓPEZ FERNÁNDEZ³

*Departamento de Edafología, Facultad de Farmacia,
Universidad Complutense. Madrid*

RESUMEN

En este trabajo se estudia las características de los lixiviados procedentes de suelos carbonatados, que han sido sometidos a un proceso de desplazamiento usando un sistema experimental de columnas. Las características químicas de la solución efluente ponen de manifiesto que, la mineralización de las muestras se debe, principalmente, a la disolución de minerales carbonatados. No obstante, es de resaltar la contribución que tiene los procesos de hidrólisis de minerales silicatados.

Identificada la solución, se procedió a los ensayos de contaminación utilizando una mezcla de metales pesados, todos ellos con igual concentración, observándose que

* Premiado con el Accésit al Premio Mabó Concurso Científico del año 2002 de la Real Academia de Farmacia.

1 Dirección de Aguas Subterráneas y Geotécnia del Instituto Tecnológico Geominero de España. C/ Ríos Rosas 23. 28003 Madrid.

2 Sección Departamental del Departamento de Química Analítica. Facultad de Farmacia. Universidad Complutense de Madrid.

3 Departamento. Ordenación del Territorio, Urbanismo y Medio Ambiente. Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos. Universidad Politécnica de Madrid

los porcentajes de absorción fueron superiores al 90%, siendo el Cr y el Cu los cationes más retenidos y el Cd el catión más móvil. A continuación se sometieron los suelos a cuatro procesos de lavado sucesivos, apreciándose una secuencia de retención en suelo de: Cr>Cu>Pb>>Zn>>Ni>Cd. Esta secuencia permite reconocer que Cr, Cu y Pb son los cationes de metales pesados más fuertemente adsorbidos en situación de competencia, y es el Cd el catión que presenta mayor índice de peligrosidad, tanto por su naturaleza tóxica como por su movilidad.

Palabras Clave: Metales pesados.— Columnas experimentales.—Lixiviados.

SUMMARY

Influence of polluted soils by heavy metals on natural water

This paper is about the leachate characteristics from carbonate soils under an displacement method using an experimental column method. The chemical characteristics of the effluent solution show that the mineralization is mainly caused by the dissolution of the carbonate minerals. However, the hydrolysis of silicate also contributes substantially to the process.

Once the solution was identified, the pollution test were performed using a mixture of heavy metals of the same concentration, observing that the absorption percentages were above 90%, being Cr and Cu the most retained cations and Cd the most mobile one. The soils were then washed four times, with an Cr>Cu>Pb>>Zn>>Ni>Cd soil retention. This sequence explains that Cr, Cu and Pb are the most strongly absorbed heavy metal cations in a competence environment, and that Cd is the cation with the highest danger index, both for its toxicity and its mobility.

Key Words: Heavy metal.— Experimental columns.— Leachates.

INTRODUCCIÓN

Las constantes agresiones que sufre el suelo fundamentalmente en los países industriales, desde comienzos de siglo, por metales pesados y otros agentes como abonos químicos o los más recientes compuestos organoclorados y órgano fosforados, han puesto de manifiesto la necesidad de analizar su comportamiento ante la llegada de elementos extraños.

Hasta hace pocos años, comienzo de los 70, los países que constituyen la Comunidad Europea no consideraban al suelo un problema ambiental, y no es hasta 1986 cuando aparece publicada la primera reglamentación específica del suelo, Directiva 86/278/CEE, publicada en el

Diario Oficial de 12 de junio de 1986, donde se establecen las normas sobre aplicación de lodos de depuradora en tierras agrícolas. En noviembre de 1990, se publica su transposición en el BOE (RD 1310/1990) en el que aparecen los primeros valores límite de concentración de metales pesados en el suelo y lodos destinados a su utilización agraria. Es pues, a partir de este momento cuando se marca el límite de contaminación y cuando se hace necesario estudiar procedimientos fiables de evaluación.

El análisis de la concentración por metales pesados nos indica exclusivamente la cantidad de elemento contenido en el suelo, pero no indica ni su disponibilidad ni su movilidad, parámetros esenciales para determinar en grado de contaminación.

En base a este hecho, se propone en el presente trabajo un método fiable que pueda determinar el grado de contaminación a través del análisis de la solución del suelo.

Cuando un contaminante entra en el suelo puede ser neutralizado, degradado o adsorbido por procesos de adsorción específica o cambio iónico, complejado o precipitado. La salida del sistema puede ser por volatilización, extracción por las cosechas, drenaje o procesos de erosión. Como resultado final se produce la retención o movilización de sustancias, de manera que el suelo actúa como sumidero o como fuente, influyendo sobre la capacidad de las soluciones acuosas que alcanzan las aguas superficiales y la capa freática y afectando, en mayor o menor medida a los organismos vegetales y animales.

Es pues, la *solución del suelo* quien mejor puede indicar la movilidad de los elementos nutrientes y contaminantes en el interior del perfil y, es el mejor indicador de su disponibilidad.

Son muchos los estudios realizados sobre la solución del suelo, y son muchas las definiciones que distintos autores (1), (2), (3) y (4) entre otros, e instituciones como la Soil Science Society of USA han dado de la misma. Como compendio de todas se puede definir como *la fase líquida del suelo en equilibrio termodinámico con la matriz sólida en condiciones de humedad correspondiente a la capacidad de campo*.

Si son varias las definiciones, no son menos numerosos los métodos para obtenerla. Básicamente se pueden diferenciar dos grandes grupos, los que se aplican en campo y los que se desarrollan en laboratorio. Ambas metodologías no sólo se diferencian en los dispositivos de muestreo sino que también en las características y representatividad de las muestras que dan lugar.

Entre los métodos de campo, el más extendido es el de las *cápsulas de succión*, siendo su principal ventaja el permitir un sistema de muestreo continuo en condiciones aparentemente próximas a la realidad, sin embargo la dificultad en la toma de muestras, así como las críticas realizadas por algunos autores (5) (6) respecto a la conservación y almacenamiento en atmósfera inerte de las muestras obtenidas, hace difícil su aplicación.

Los métodos de laboratorio son igualmente muy diversos entre los que se destacan: *Extracción en membrana mediante succión*, diseñado por Richards (7) y modificado posteriormente por Reitemeier y Richards (8). *Método de compactación* por el que se obtiene la solución del suelo por compresión de 300 a 53.000 psi (9) (10). *Centrifugación*, muy desarrollado en los últimos años, con numerosas variantes que van desde centrifugación a baja presión, (11) (12), hasta centrifugación con líquidos inmiscibles, (13). *Extracto acuoso*, consiste en el empleo de extractos suelo/agua en diversas proporciones, este método fue criticado por Wolt (14). *Desplazamiento* propuesto por Adams (1).

De todos ellos se propone el empleo del método por desplazamiento en columna descrito con mayor precisión por Adams (15) y modificado por Wolt(14). La técnica seleccionada a pesar de tener inconvenientes, como es el hecho que se realiza en el laboratorio, y por tanto no reproduce exactamente las condiciones naturales, se considera el más adecuado, debido a:

- Se parte de un volumen de suelo drenado perfectamente conocido.
- La muestra que se recoge como solución de suelo se obtiene sin forzar las condiciones que se dan en la naturaleza.

- Con este método se puede reproducir en el laboratorio unas características hídricas del suelo equiparables a su capacidad de campo.

No sucediendo así con los ensayos que se realizan sobre suspensiones acuosas de suelo, en las que se presentan condiciones de humedad y concentración de iones que no suceden en la naturaleza.

En base a la metodología seleccionada y a la normativa vigente, y dado que las aplicaciones de metales pesados potencialmente tóxicos (Cd, Cu, Cr, Pb, Zn, Ni) en los suelos, constituyen una de las más graves amenazas para el medio ambiente y la salud humana (16), los principales objetivos de este estudio fueron:

- 1) Aplicar un método de desplazamiento en columna mediante lavados con agua desionizada a suelos carbonatados de terraza, para determinar la composición de los percolados resultantes y su relación con las propiedades del suelo.
- 2) Medir la retención y movilidad de los diversos metales pesados aplicados conjuntamente a los suelos, a través del análisis de la solución del suelo.

DESCRIPCIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO

El área de estudio se localiza en la finca experimental agraria “El Encín” situada en el sector Noroeste de Madrid, en el término municipal de Alcalá de Henares. En esta finca se alternan parcelas dedicadas al cultivo de secano (cereales) y cultivo de regadío (maíz y alfalfa). Los suelos seleccionados pertenecen a la franja correspondiente a la llanura de inundación del río Henares. En general, la profundidad del nivel del agua es inferior a 10 m en todo el acuífero, sin embargo el nivel freático en la parcela seleccionada se sitúa entre 1 y 3 m de profundidad.

Geología

Los materiales sobre los que se han desarrollado los suelos objeto de estudio pertenecen a materiales recientes del Cuaternario, constituidos por gravas poligénicas, arenas y arenas limo-arcillosas (17). Entre los clastos gruesos, son frecuentes los cantos rodados de cuarcita y cuarzo.

Las arenas se acumulan en la fracción fina y muy fina, el resultado del análisis mineralógico muestra que su fracción ligera está constituida por un 95% de cuarzo, 2% de plagioclasas y feldespato potásico y un 3% de moscovita. En la fracción pesada dominan los minerales opacos (52%), siendo destacable la presencia de granates (11%) y estaurolitas (13%) (18).

Climatología y Estimación de la recarga

De acuerdo con los datos disponibles en el Servicio Meteorológico Nacional, se ha realizado la caracterización termopluiométrica (Figura 1) de años tipo medio.

El clima del área es Mediterráneo templado con una precipitación media anual de 447.4 mm, y una temperatura media anual de 13,58°C. La distribución de la lluvia a lo largo del año es irregular con dos máximos en abril y noviembre, siendo los registros inferiores a 39 mm en más del 90% de los días con lluvia. Esta situación supone una cantidad de agua pequeña frente a la capacidad de infiltración media en los suelos, lo que trae como consecuencia una tasa de escorrentía superficial baja y una infiltración elevada.

La infiltración fue estudiada durante la estación de primavera, en los horizontes superficiales, mediante el empleo de un infiltrómetro de doble anillo. En la Tabla 1 se puede observar que la velocidad de infiltración de estos suelos fue entre 38 y 94 mm h⁻¹. Según los criterios propuestos por Landon (19) se corresponden con velocidades moderadas a moderadamente rápidas lo que indica una gran movilidad de nutrientes y contaminantes a través del suelo.

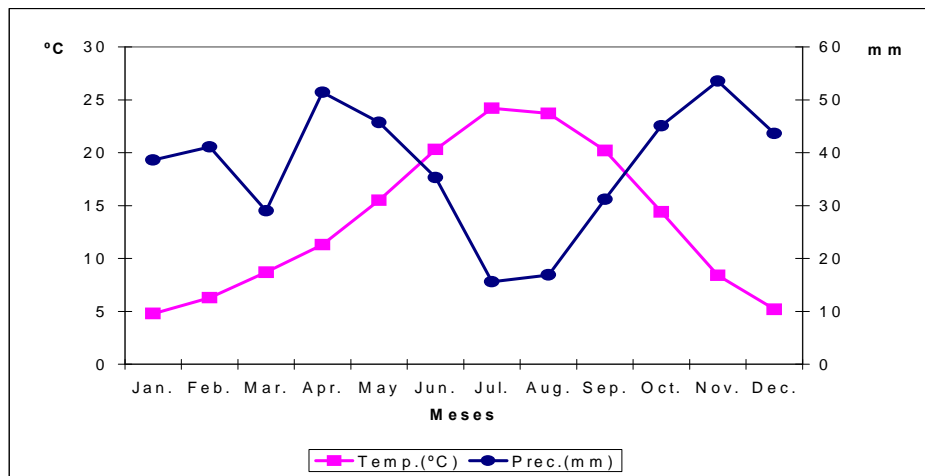


Figura 1. Diagrama climático de la zona estudiada.

TABLE 1. Velocidad de infiltración en los Fluvisoles calcáricos estudiados.

Perfil	Textura	V. de infiltración	Tiempo
		mm h ⁻¹	Seg
P-I	Arenosa	84	525
P-II	Franco-arenosa	63	599
P-III	Arenosa	42	391
P-IV	Arenosa	54	370
P-V	Franco-limosa	38	432
P-VI	Franco-arenosa	94	499

Vegetación

La zona pertenece a la Región Mediterránea, Provincia Castellano-Maestrazgo-Manchega, Sector Manchego, Distrito Henaro-Tajuñense (22). La serie de vegetación climácica corresponde a la serie Mesomediterránea Castellana y Aragonense basófila de la encina, (*Bupleuro rigidi-Querceto rotundifoliae S.*). Se trata de la serie con mayor extensión superficial en España, y como denominador común presenta un ombroclima seco y unos suelos ricos en carbonato cálcico (20).

Características de los Suelos

Debido a la clase textural a la que pertenecen los suelos (texturas groseras), al fuerte enraizamiento y a la escasa pendiente (posiciones fisiográficas llanas o casi llanas), los suelos están bien drenados y apenas se da escorrentía superficial. En general, presentan un color claro heredado del material original sobre el que se han formado (gravas, arenas y arenas limo arcillosas de origen aluvial), con hues 10YR, valores entre 3 y 6, siendo sus chromas 2 y 4. El desarrollo estructural en todos los casos es débil y los horizontes están pobremente definidos, la diferenciación se basa fundamentalmente en la forma y distribución de las raíces, así como en los diferentes matices de color que se aprecian en las distintas capas de carácter aluvial (Tabla 2).

Respecto a sus propiedades físicas (Tabla 2), estos suelos presentan una textura entre arenosa y arenosa-franca con predominio de la fracción arena fina, una porosidad homogénea y una elevada permeabilidad, lo que supone un aumento del espacio libre por el que puede circular el agua. La densidad aparente muestra el efecto de la estructuración de la materia orgánica y se mantiene en unos valores similares para horizontes equivalentes. La densidad real evoluciona de forma similar, con la profundidad, sus valores son próximos entre sí y cercanos a la densidad real del material original, mientras que en superficie evolucionan en función de los contenidos en materia orgánica (21).

TABLA 2. Propiedades morfológicas y físicas de los suelos estudiados.

Horz.	Prof. cm	Color seco	Color húmedo	Textura ^a	Estructura ^b	Densidad aparente (mg m ⁻³)	Densidad real (mg m ⁻³)
P – I							
Au1	0-5	10YR3/4	10YR2/4	a	wfg	nd	2.52
Au2	5-21	10YR5/2	10YR4/2	a	mfg	1.09	2.68
AC	21>50	10YR6/4	10YR4/4	a	ws	1.23	2.73
P – II							
Au1	0-5	10YR4/4	10YR5/4	fa	wfg	nd	2.52
Au2	5-30	10YR5/4	10YR3/3	fa	wfg	1.25	2.69
AC	30>50	10YR6/4	10YR4/4	fa	ws	1.40	2.73
P – III							
Ah	0-20	10YR5/4	10YR4/3	fa	wfg	1.32	2.67
AC1	20-50	10YR5/4	10YR4/4	a	wfg	1.29	2.72
AC2	50>80	10YR6/4	10YR4/3	a	ws	1.23	2.68
P – IV							
Ah	0-15	10YR5/4	10YR4/3	a	wfg	1.12	2.69
C	15>80	10YR5/4	10YR4/3	a	mfg	1.40	2.69
P – V							
Au1	0-5	10YR5/3	10YR4/2	fl	wfg	nd	2.45
Au2	5-20	10YR5/4	10YR4/3	fl	wfp	1.18	2.65
C	20>50	10YR5/4	10YR4/3	f	wfp	1.35	2.74
P – VI							
Au1	0-5	10YR5/2	10YR4/2	fa	wfg	nd	2.39
Au2	5-30	10YR5/3	10YR3/2	fa	mfg	1.05	2.65
AC	30>80	10YR5/4	10YR4/3	fa	mfg	1.27	2.75

^a a = arenosa; fa = franco-arenosa; fl = franco-limosa; f = franca

^bwfg=granular fina débil; mfg=granular fina moderada; wfp=laminar fina débil; ws= sin estructura

Sus características químicas ponen de manifiesto la naturaleza del material de procedencia, pHs medianamente básicos con valores que oscilan entre 7,2-8 y unos contenidos en carbonatos entre 76,7 y 127,3 cmol.kg^{-1} .

La materia orgánica se concentra en los primeros 5 cm de los perfiles, se trata de restos vegetales apenas transformados, consistentes en fragmentos de hojas y ramas, por lo que el contenido en carbono orgánico total es muy elevado en superficie (entre 34,2 g.kg^{-1} y 161,4 g.kg^{-1}), disminuyendo bruscamente al profundizar, de forma que, más allá de 50 cm, los valores medidos no superan nunca los 20 g kg^{-1} . La relación C/N presenta una distribución lógica, siendo mayor en los horizontes superiores. Los valores obtenidos en la relación C/N (entre 14 y 22) muestran que los restos vegetales aportados al suelo son mineralizados con cierta dificultad, debido al elevado contenido en calcio de los perfiles. La capacidad de intercambio catiónico es elevada en los horizontes superficiales como consecuencia de la fuerte acumulación de materia orgánica, con valores que oscilan entre 28,21 y 13,30 cmol.kg^{-1} . En todos los casos, es el calcio de cambio, el catión mayoritario en el complejo de cambio (Tabla 3).

Se trata de suelos jóvenes desarrollados sobre depósitos aluviales recientes de naturaleza caliza, formados a expensas de los sucesivos meandros abandonados por el Río Henares. Desde el punto de vista edáfico, son suelos poco evolucionados, sin gran diferenciación genética, sin otros horizontes que no sea uno superficial algo más oscuro, por su mayor contenido en materia orgánica y mejor estructurado. Todos los perfiles presentan, por tanto, un epipedón mólico u ócrico en función del contenido en materia orgánica, profundidad y color. Los suelos son calcáreos en todo su espesor, por lo que se han clasificado según la sistemática FAO-UNESCO (22) como Fluvisoles calcáricos.

TABLA 3. Propiedades químicas seleccionadas de los suelos estudiados.

Horz.	pH	E.C. ^a	CaCO ₃ Equiv.	C	N	C/N	CEC ^b	Bases cambiables			
								Ca	Mg	Na	K
								(cmol kg ⁻¹)			
	H ₂ O	ΦScm ⁻¹	%	g kg ⁻¹							
P – I											
Au1	7,0	860	7,67	195,9	6,2	21,16	26,10	13,19	3,08	0,28	0,09
Au2	7,7	330	8,16	23,2	1,2	19,39	17,72	17,59	1,72	0,15	0,08
AC	7,8	471	9,80	14,5	1,2	12,04	12,31	13,86	1,09	0,20	0,04
P – II											
Au1	7,4	437	8,00	113,6	6,2	18,40	26,10	13,19	3,08	0,28	0,09
Au2	8,0	201	8,96	30,2	1,8	16,55	18,42	19,98	6,72	1,58	0,02
AC	8,0	282	9,80	5,7	0,6	---	11,51	24,15	2,95	1,07	0,01
P – III											
Ah	7,7	285	8,98	36,4	2,2	16,34	13,30	16,86	1,32	0,17	0,03
AC1	7,7	652	8,49	18,3	1,1	15,94	8,91	13,19	0,47	0,14	0,01
AC2	8,0	752	8,65	20,6	1,2	20,68	8,61	13,75	0,50	0,27	0,01
P – IV											
Ah	7,8	341	8,65	34,2	1,9	18,21	17,72	21,64	2,89	0,07	0,05
C	8,0	193	8,33	4,5	0,9	---	12,60	20,75	0,38	0,09	0,03
P – V											
Au1	7,2	710	8,82	133,4	5,9	22,72	28,21	18,08	3,61	0,12	0,01
Au2	7,5	291	11,43	52,0	3,6	14,30	21,38	10,96	1,71	0,10	0,04
C	7,6	253	12,73	11,7	1,5	---	17,22	10,24	0,54	0,10	0,02
P – VI											
Au1	7,4	128	8,65	161,4	7,3	21,97	26,72	27,21	9,94	0,89	0,13
Au2	7,6	145	9,80	62,1	5,8	10,64	20,19	26,54	5,14	0,60	0,03
AC	7,7	292	10,45	17,0	2,0	---	11,66	20,53	3,04	0,36	0,02

^a C.E. = Conductividad eléctrica. ^bCEC = Capacidad de Cambio Catiónico



OBTENCIÓN DE LA SOLUCIÓN DEL SUELO

Numerosos autores han tratado de definir el concepto de solución del suelo (13),(23),(1). Se trata de una labor compleja pues es difícil decidir cuál de las soluciones extraíbles por diferentes métodos, es la “verdadera” solución.

Existe numerosa metodología para la separación de la fase líquida del suelo, sin embargo la separación de la “verdadera” solución del suelo todavía no ha sido resuelta. Básicamente pueden diferenciarse dos grandes grupos: los métodos que se aplican en campo y los que se desarrollan en laboratorio (24), (25), (26). Los métodos para obtener la solución del suelo en el laboratorio se basan, unos, en la extracción de la fase líquida de muestras de suelo sin alterar, y otros la obtienen de muestras de suelo secadas al aire y rehumedecidas. Los de mayor aplicación son desplazamiento en columnas, centrifugación a baja presión y alta presión con o sin el empleo de líquidos inmiscibles, presión hidráulica, filtración bajo presión y extractos acuosos.

De entre todos ellos, se ha seleccionado, el método de desplazamiento en columnas, descrito por Adams (1),(14) y modificado por Wolt, (13). Este método no somete a las muestras a ninguna fuerza física o mecánica, por tanto, los percolados obtenidos están próximos a la solución del suelo inalterada.

Sistema experimental de columnas

El dispositivo experimental empleado consiste en unas columnas de percolación de cloruro de polivinilo (PVC) con una relación ancho/alto de 0,125 para disminuir caminos preferenciales de flujo en el contacto entre el suelo y el contenedor. Tienen 30 cm de longitud, 7,5 cm de diámetro y 2 mm de grosor de pared, con un volumen útil de 1108 cm³. Están cerradas por dos tapaderas del mismo material. En el nivel medio e inferior del cuerpo de las columnas se dispusieron sondas conductimétricas.

El sistema experimental de columnas fue lavado con una solución diluida de ácido nítrico ultra puro (1%) y seguidamente aclarado con agua destilada hasta desaparición de reacción ácida, para eliminar toda traza de sustancias solubles que pudieran interferir en los análisis posteriores. Cada co-

lumna fue uniformemente empaquetada con muestras de suelos perturbados, a la misma densidad aparente que los suelos no perturbados, $1,05-1,40 \text{ Mgm}^{-3}$. A cada columna de suelo se le añadió agua desionizada hasta alcanzar el contenido en humedad equivalente a la capacidad de campo. En estas condiciones, las columnas experimentales fueron almacenadas en condiciones controladas de temperatura ($25^{\circ}\text{C} \pm 0.2^{\circ}\text{C}$) durante 168 horas.

METODOLOGÍA

Suelos

Todos los experimentos se realizaron en la fracción $< 2 \text{ mm}$ en ocho perfiles de suelos agrícolas. Por cada horizonte genético de los distintos perfiles, se tomaron muestras duplicadas. Una de ellas sin perturbar, usando cilindros de latón de 60 mm de diámetro, 70 mm de altura y 1 mm de espesor, con un volumen útil de 184,914 ml, para analizar la densidad aparente y el contenido de humedad a capacidad de campo de los suelos. Los parámetros analíticos han sido determinados de acuerdo con ISRIC (27). Carbono orgánico, mediante el método de oxidación por vía húmeda según Walkeley (28). Nitrógeno total fue determinado por el método de Kjeldhal pH en una suspensión suelo:agua de 1:2,5. CaCO_3 equivalente de acuerdo con el método del calcímetro de Bernad. Conductividad eléctrica en una suspensión suelo:agua 1:5. La capacidad de cambio catiónico fue determinada por extracción de las muestras con acetato amónico 1M a pH 7, los cationes de cambio fueron medidos por espectroscopía de absorción atómica (Ca y Mg) y por espectrometría de emisión de llama (Na y K). La densidad aparente y el contenido de humedad a -33 k Pa de tensión fueron determinados en muestras no alteradas de acuerdo el Soil Survy Staff (29). El análisis de tamaño de partícula fue realizado después de oxidación de materia orgánica con peróxido de hidrógeno, dispersando con hexametafosfato sódico y agitando durante 16 horas. La arena fue separada por tamización, las fracciones limo y arcilla fueron determinadas por el método de la pipeta de Robinson.

Los resultados de cincuenta y seis muestras de suelos fueron sometidos a una análisis cluster, teniendo en cuenta las variables que caracterizan a los suelos en su interacción con el agua subterránea (pH, conductividad

eléctrica, contenido en nitrógeno y carbono orgánico, capacidad de cambio catiónico, y contenido en limo y arcilla). De este análisis resultaron seleccionados 10 muestras pertenecientes a todos los subgrupos clusters claramente diferenciados, de las cuales se obtuvo la solución del suelo.

Solución del Suelo

Las soluciones efluentes desplazadas a presión atmosférica fueron recogidas, directamente en contenedores neutros. Los envases empleados en la recolección de las muestras fueron lavados, previamente, con ácido nítrico ultrapuro y diluido (0,1%) y aclarados con agua Milli-Q, para eliminar cualquier traza de sustancias solubles que puedan, potencialmente, interferir en los posteriores análisis.

Las muestras fueron sometidas a una filtración rápida a través de un filtro Millipore de tamaño de poro de $0.45\mu\text{m}$, de membrana de acetato de celulosa (Millex, Millipore Corp, Bedford, MS). De esta forma, se separó gran parte de la población microbiana y demás materia orgánica en suspensión, así como, se eliminó caliza en suspensión que puede provocar valores de alcalinidad anormalmente elevados.

Posteriormente se realizó un proceso de refrigeración rápida, hasta una temperatura de $2^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$. Este proceso tuvo una doble finalidad: i) detener la actividad microbiológica, que puede alterar el equilibrio nitrogenado ii) evitar la reducción de especies que sean afectadas por dicha actividad, como por ejemplo los sulfatos.

Las muestras filtradas y refrigeradas se acidificaron con ácido nítrico ultrapuro al 1% (v/v), para evitar la precipitación de los metales a analizar.

Los parámetros analíticos fueron realizados de acuerdo con la APHA-AWWA-WPCF (30): La conductividad eléctrica, se determinó a través de un conductímetro con célula de grafito. El pH mediante métodos electrométricos. Tanto las medidas de conductividad eléctrica, como las de pH se realizaron inmediatamente después de la extracción y en contacto con el aire. El color fue valorado por el método standard platino-cobalto. La turbidez por el método nefelométrico. Calcio y Magnesio por espectroscopía de absorción atómica. Sodio y Potasio por espectrometría de emisión de llama. Sílice por el método molibdosilicato. Cloruros por el método argen-

tométrico. Nitrógeno amoniacal por el método de fenato. Nitrógeno y nitratos por el método de reducción de cadmio. Ortofosfatos por el método del ácido ascórbico y Sulfatos por el método turbidimétrico

Ensayos de contaminación y Determinación analítica

Una vez caracterizada la solución se procedió a los ensayos de contaminación, siguiendo el mismo procedimiento (13), (14), para lo cual se utilizó una solución de metales pesados a igual concentración ($350\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). Los metales fueron aplicados en forma de CdCl_2 , $\text{CrCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ diluidas en agua desionizada Milli-Q.

La determinación de los metales pesados: cadmio, cobre, cromo, níquel, plomo y zinc se realizó, tanto en los diferentes suelos estudiados, como en las soluciones acuosas efluentes desplazadas de las columnas, en todos los casos, antes y después del proceso de contaminación anteriormente especificado.

En las muestras de suelos se realizó el tratamiento siguiente: se sometieron a un proceso de digestión con ácido nítrico, ácido fluorhídrico, y ácido perclórico en un reactor a presión. Se evaporaron tres veces para eliminar el ácido fluorhídrico, que ataca las partes de cuarzo del equipo instrumental utilizado (antorcha, nebulizador), y el producto se recogió en ácido nítrico al 5% en 50 ml de volumen final. El peso de muestra digerido fue de 0,25 g. Como se llevó a un volumen de 50 ml, la concentración final de sólidos será del 0,5 %.

Se optó por utilizar como técnicas analíticas más adecuadas la espectrometría de masas con fuente de ionización de plasma ICP-MS y la espectrometría de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo ICP-AES, en función de las concentraciones previstas. Ambas técnicas permiten el análisis multielemental simultáneo, se obtienen unos límites de detección bajos, además de disponer de un intervalo de linealidad muy amplio, entre otras ventajas.

La instrumentación utilizada fue un espectrómetro de masas ICP-MS modelo Ultramass (Varian) y un espectrómetro ICP-AES modelo Optima 3300 DV (Perkin Elmer)

Se realizó la selección de masas analíticas para el ICP-MS así como de líneas analíticas en el caso de ICP-AES.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de las muestras de suelo del sistema experimental

Las Tablas 4 y 5 muestran los resultados obtenidos en la determinación de las propiedades físicas y químicas de las muestras de suelo empaquetadas en el sistema experimental de columnas, así como las condiciones experimentales. Las cinco primeras columnas corresponden a horizontes superficiales. Todas las muestras presentan altos contenidos en carbono orgánico, con rangos entre $36,4 \text{ g kg}^{-1}$, en la columna número 2, y $195,9 \text{ g kg}^{-1}$ en la columna número 1. Las cinco siguientes columnas corresponden a muestras de los horizontes subyacentes con menor contenido en carbono orgánico (de $4,5 \text{ g kg}^{-1}$ en la columna 10 a $20,6 \text{ g kg}^{-1}$ en la columna 6). El nitrógeno total varía de $0,6$ a $7,3 \text{ g kg}^{-1}$, con una evolución similar al contenido en carbono orgánico, lo que sugiere que las formas orgánicas de N son predominantes en estas muestras.

Las texturas son gruesas, tipo arenosa-franca y franco-arenosa en los horizontes superficiales y arenosas en los horizontes de transición. Presentan las muestras unos pH_s ligeramente básicos ($7,44$ - $8,03$), con valores relativamente uniformes, sin que se pueda apreciar diferencias destacables, ni por la profundidad, ni por los contenidos en carbonatos, ya que estos son, así mismo, moderadamente bajos ($5,89$ - $12,32 \%$) y muy semejantes entre sí. No existe en las muestras de suelos evidencia de carbonato cálcico secundario.

Las características químicas de las muestras seleccionadas, reflejan la influencia de la naturaleza del material de procedencia, así como, el clima semiárido de la zona de estudio, factores que condicionan un lavado de bases poco efectivo. Sin embargo, los valores de conductividad eléctrica son muy bajos, poniendo de manifiesto la ausencia de sales solubles en los horizontes superficiales. Los valores de la capacidad de intercambio catiónico son de moderados a elevados ($6,10$ - $36,40 \text{ cmol kg}^{-1}$) dependiendo de la concentración de materia orgánica presente. Los cationes dominantes en el

complejo de cambio son los alcalinotérreos, con predominio del Ca^{2+} sobre el Mg^{2+} , y entre ambos suponen más del 95% del total de bases. Los bajos contenidos en Na^+ y K^+ cambiables reflejan la naturaleza mineralógica de los suelos, así como, el bajo grado de alteración de los materiales originales.

TABLA 4. Propiedades físicas seleccionadas de las muestras de suelo del sistema experimental de columnas y condiciones experimentales usadas.

Muestra	Horz.	Prof.	pH	C.E. ^a	Textura ^b	Densidad aparente	Densidad real	Capacidad de campo	P.S. ^c
		cm	H ₂ O	ΦScm ⁻¹		Mg m ⁻³		gkg ⁻¹	g
1	Ap	0-5	7,44	471	AF	1,09	2,41	605,0	1000
2	Ap	10-20	7,71	282	AF	1,32	2,66	545,2	1300
3	Ap	5-15	7,84	128	FA	1,05	2,33	584,0	1000
4	Ap	15-25	7,72	145	FA	1,15	2,40	350,2	1100
5	Ap	0-5	7,77	341	AF	1,04	2,56	550,3	1100
6	AC	30-40	7,53	710	A	1,23	2,50	320,1	1675
7	AC	30-40	7,66	652	AF	1,40	2,51	585,8	1100
8	AC	20-30	7,44	752	A	1,29	2,53	585,8	1100
9	AC	30-40	7,80	300	A	1,23	2,62	520,2	1350
10	C	20-30	8,03	100	A	1,35	2,65	510,3	1400

^a C.E. = Conductividad eléctrica

^b FA = Franco arenosa; AF = Arenosa Franca; A = Arenosa

^c P.S. = Peso de las muestras de suelo en columnas.



TABLA 5. Propiedades químicas seleccionadas de las muestras de suelo del sistema experimental de columnas.

Muestra	Horz	Prof. cm	C. orgánico g kg ⁻¹	N Total g kg ⁻¹	CaCO ₃ Equivalen. %	CC ^a	Bases de cambio			
							Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺
							cmol kg ⁻¹			
1	Ap	0-5	195,9	6,2	10,71	26,10	13,19	3,08	0,28	0,09
2	Ap	10-20	36,4	2,2	9,11	6,10	13,75	0,50	0,27	0,01
3	Ap	5-15	161,4	7,3	12,32	36,40	25,82	8,25	0,96	0,11
4	Ap	15-25	62,1	5,8	9,11	31,10	24,82	7,12	0,85	0,06
5	Ap	0-5	84,3	5,6	7,32	10,10	19,14	1,09	0,13	0,04
6	AC	30-40	20,6	1,2	11,07	22,10	27,49	2,18	0,90	0,01
7	AC	30-40	5,7	0,6	11,96	18,40	19,98	6,72	1,58	0,02
8	AC	20-30	18,3	1,1	10,89	19,10	18,97	3,62	1,14	0,01
9	AC	30-40	14,5	1,2	8,04	12,30	13,86	1,09	0,20	0,04
10	C	20-30	4,5	0,9	5,89	12,60	23,43	0,47	0,10	0,04

^aCC = Capacidad de cambio catiónico.

Características de la solución del suelo

Las características físicas y la composición química de los lixiviados obtenidos por desplazamiento con agua desionizada se muestran en la Tabla 6.

Los valores de pH fueron similares en todas las soluciones efluentes, sin apreciables diferencias entre las muestras correspondientes a horizontes superficiales y las correspondientes a horizontes inferiores. El incremento observado en los valores de pH en comparación con los valores obtenidos en las suspensiones suelo:agua abiertas al aire, se atribuyeron al contenido en CO₂ producto de la intensa respiración microbiana que se produce en el interior de las columnas (5), (26),(31) Los valores obtenidos en la determinación del color y la turbidez están directamente relacionadas con la presencia de carbonato cálcico en suspensión y, con la presencia de coloides húmicos, al proceder los lixiviados de horizontes organominerales y como consecuencia del tiempo de reacción. La conductividad eléctrica de los lixiviados es muy elevada comparada con la obtenida en suspensión suelo: agua, lo cual se explica por extraerse agua retenida a capacidad de campo durante el tiempo de experimentación.

El estudio de los cationes solubles muestra que el Ca²⁺ fue el catión mayoritario en todas las soluciones efluentes, seguida, en general, por Mg²⁺, Na⁺ y K⁺. La baja concentración de K⁺ se debe, por un lado, a la retención preferente de este elemento por el complejo de cambio, y por otro, a la naturaleza mineralógica de los suelos estudiados, pobres en silicatos laminares y feldspatos. Los altos valores conseguidos para el NH₃-N, son el resultado de las condiciones de experimentación a las que se sometió el sistema experimental de columnas, temperatura cálida (25°C) y 168 horas como tiempo de reacción. Estas condiciones intensificaron la actividad biológica y por tanto la descomposición de la materia orgánica.

El cloruro, fue el anión soluble dominante en la mayor parte de las muestras estudiadas, seguido de sulfato, fosfato y nitrato. A pesar de tratarse de medios ricos en calcita, el alto contenido de ión fosfato, superior a 1mg L⁻¹, se debe a la notable presencia, en la solución del suelo, de iones magnesio y silicio, los cuales inducen la desorción del P adsorbido en el complejo de cambio (32).

TABLA 6. Características físicas y químicas de la solución del suelo obtenida por desplazamiento en columnas.

Colum.	pH	C.E.	Turbid.	Color	Sílice	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Fosfatos
	H ₂ O	⊙S/cm	NFT	mgPt/L										
1	8,08	3890	524,0	2570	67,01	192,50	146,30	58,20	9,31	322,50	2,60	33,75	19,20	13,01
2	8,14	2240	84,40	390	25,03	160,50	60,80	71,31	0,92	192,75	0,10	75,05	70,01	3,70
3	8,17	1873	355,10	1470	24,01	114,10	80,30	50,52	9,80	375,01	0,30	30,03	28,08	6,30
4	8,20	2960	317,20	1410	59,02	150,80	125,30	104,01	9,43	75,10	0,80	87,02	7,03	3,03
5	7,99	3750	897,10	4320	60,03	177,40	120,30	30,22	7,82	11,25	3,60	45,01	25,04	17,90
6	8,02	1052	54,80	229	20,04	108,80	28,01	33,83	0,43	57,02	2,30	31,50	30,03	2,03
7	8,30	2190	225,10	1090	39,02	132,20	77,52	65,81	8,15	262,50	0,50	22,50	38,07	2,60
8	7,98	3120	92,20	356	33,04	180,01	87,05	75,05	0,60	165,02	0,20	36,06	75,05	4,04
9	8,06	1764	91,20	453	16,40	135,02	46,50	63,44	3,51	165,00	0,40	41,25	5,01	0,40
10	8,10	665	31,70	144	26,06	111,10	13,55	26,30	1,42	132,11	2,10	22,50	6,06	1,60



Pese a la muy lenta cinética de disolución de los minerales silicatados, observamos que en las muestras analizadas la concentración de sílice soluble se sitúa en el rango 16-60 mg SiO₂ L⁻¹, lo que indica un proceso activo de alteración. No obstante, el alto grado de mineralización que presentan las soluciones efluentes de las columnas, pone de manifiesto que en los suelos seleccionados, de naturaleza arenosa caliza, la evolución química de la solución del suelo está controlada, principalmente, por la disolución de minerales carbonatados.

Distribución de metales pesados en los suelos naturales

La alteración mineral de las rocas es una de las principales vías de aporte de metales pesados a los diferentes ecosistemas, y por ello, generalmente puede predecirse que concentraciones de iones metálicos existirán en los suelos en función de la abundancia de estos elementos en el material original. El contenido litogénico de metales pesados suele permanecer en concentraciones consideradas no tóxicas, sin embargo las transformaciones que estos elementos sufren durante la edafogénesis pueden afectar tanto a su especiación química, como a su biodisponibilidad (14).

Su distribución y concentración varían de acuerdo con el predominio de los distintos factores que afectan al desarrollo del suelo. Las propiedades químicas y físicas de los suelos, condiciones redox, pH, contenido en agua, junto a la adición y/o pérdida de materiales (sales, carbonatos, arcillas y materia orgánica), son parámetros que inciden sobre la velocidad de transformación de metales en los suelos y por tanto, los cambios absolutos y relativos en los contenidos de metales pesados a lo largo del perfil del suelo (33).

Con objeto de determinar qué concentración de cada metal, presentaban los suelos, en ausencia de cualquier aporte específico derivado de la actividad humana, se realizó un estudio del fondo geoquímico que presentaban las distintas muestras (Tabla 7).

En ninguna de las muestras analizadas, todas ellas con valores de pH superiores a 7, los contenidos totales de cadmio, cromo, cobre, níquel, plo-

mo y cinc, alcanzan los valores límites recogidos en el Real Decreto 1310/1990 para suelos a los que van a aplicarse lodos de depuración.

TABLA 7. Contenidos totales de los metales estudiados en los suelos naturales.

Columna	Horz.	Prf. cm	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
			mg.kg ⁻¹					
1	Ap	0-5	0,34	44,20	15,40	20,61	33,90	97,21
2	Ap	10-20	0,19	49,41	13,82	23,80	41,42	232,0
3	Ap	5-15	0,46	54,80	15,90	21,91	30,82	57,51
4	Ap	15-25	0,31	54,82	15,72	22,01	29,21	57,90
5	Ap	0-5	0,57	24,31	9,85	11,21	22,62	54,81
7	AC	30-40	0,51	54,45	14,60	21,90	31,90	69,01
8	AC	20-30	0,59	69,01	22,81	32,83	86,70	427,1
9	AC	30-40	0,76	45,92	12,42	19,71	26,92	55,55
10	C	20-30	0,80	53,91	17,01	21,70	24,01	59,73

Adsorción de metales pesados

La biodisponibilidad de metales pesados para las plantas y su influencia en la contaminación potencial de aguas subterráneas, es consecuencia de los procesos de adsorción y desorción que se realizan en el sistema suelo (34). Como consecuencia, la retención final de metales en los suelos se evalúa por la diferencia entre la adsorción y/o retención: en posiciones de cambio, en posiciones específicas y no específicas, en reacciones de precipitación y la desorción: metal no adsorbido específicamente o metal adsorbido con menor fuerza de enlace. (35).

Con respecto a determinar el tiempo mínimo necesario para que se alcance el equilibrio entre el metal adsorbido y el de la solución del suelo, se realizaron estudios previos de adsorción mediante experimentos en "batch", observándose que cuatro horas era tiempo suficiente (Figura 3).

Sin embargo, basándonos en estos estudios y de acuerdo con la gran mayoría de investigadores, se estableció 24 horas como tiempo necesario para alcanzar el equilibrio en las condiciones de experimentación.

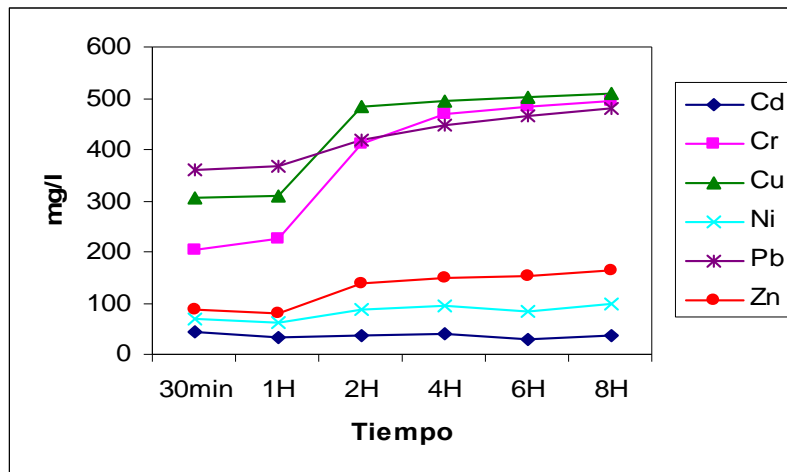


Figura 3. Equilibrio de adsorción de los contaminantes.

La movilidad de los diferentes contaminantes estudiados queda reflejada en la Figura 4. Los metales pesados solubles en agua y añadidos en el sistema experimental de columnas, fueron rápidamente retenidos, con porcentajes de adsorción superiores al 90% en todos los casos. De acuerdo con McBride (36), este hecho, corrobora que en medios ricos en CaCO_3 , además de producirse mecanismos de adsorción, se promueve la nucleación heterogénea de carbonatos de metales pesados, previniendo por ello la contaminación de la solución del suelo y su posible toxicidad.

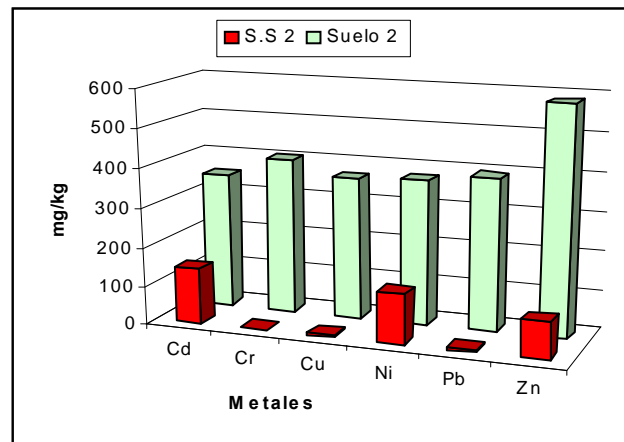
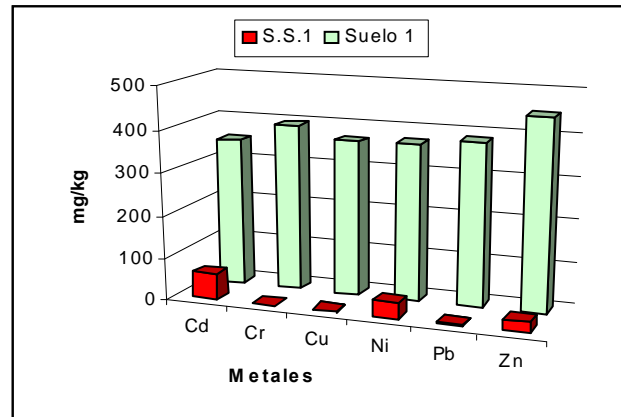


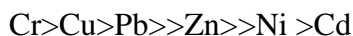
Figura 4. Relación de los metales pesados retenidos en el suelo frente a los lixiviados (S.S.).

Aunque es difícil discernir cual de los mecanismos son responsables de la adsorción-desorción de metales en suelos (37),(38), a la vista de los resultados obtenidos podría proponerse que en las primeras etapas el mecanismo principal de lixiviación fue la eliminación de los metales retenidos con menor fuerza de enlace y que no llegaron a sufrir un proceso lento de precipitación. A partir de este umbral, los contenidos extraídos disminuirán paulatinamente.

A pesar de los bajos porcentajes de lixiviación de todos los metales, se comprueba que existían comportamientos diferentes en los procesos de lavado de cada uno de ellos. Se puede observar que Cr, Cu y Pb fueron los cationes mas fuertemente retenidos a igualdad de contaminación, bajo formas no cambiables, probablemente mediante adsorciones específicas, lo que nos hace considerar que la adsorción de estos metales por los componentes del suelo, a la concentración utilizada, es irreversible o débilmente reversible en las condiciones ambientales actuales.

Por el contrario, los contenidos lixiviados de cadmio fueron mayores en todos los extractos analizados, llegando a alcanzar valores medios próximos al 4% para una concentración inicial de cadmio de 350mg.kg^{-1} , a pesar de tratarse de suelos con valores de $\text{pH} > 7.4$ y moderados contenidos de carbonato. La menor adsorción de este elemento se debe probablemente a que no estableció, con respecto a los demás metales seleccionados, interacciones de alta fuerza de enlace con el absorbente. Según Madrid et al. (39), el Cd sorbido por los suelos carbonatados, no parece ocurrir a través de intercambio con Ca o Mg, por lo que creen improbable la formación de carbonato de cadmio. Esta reversibilidad, pone de manifiesto la mayor vulnerabilidad de los suelos estudiados ante un episodio contaminante de Cd.

Como resultado del conjunto de interacciones entre los metales pesados y los distintos constituyentes del suelo, se aprecia una secuencia de biodisponibilidad en el siguiente orden creciente:



Esta secuencia de disponibilidad nos permitió reconocer tres comportamientos diferentes, Cr, Cu, Pb quedan muy retenidos por la matriz del suelo, presentando muy baja disponibilidad; Ni y Cd tuvieron una baja adsorción y una elevada disponibilidad; y el Zn tuvo un comportamiento intermedio. Es de destacar, que el metal considerado potencialmente más tóxico, presentó la mayor tasa de lavado, lo que supone, que a pesar de que los suelos de naturaleza carbonatada constituyen una barrera natural frente a la contaminación, incluso en casos en los que el metal no tenga preferencia energética por las posiciones superficiales de Ca^{2+} (35), la contaminación por cadmio supone un grave riesgo en los ecosistemas acuáticos y terrestres.

CONCLUSIONES

La solución del suelo obtenida por desplazamiento en columna representa una mejor aproximación a las condiciones naturales. Muestra una relación significativa entre su composición química y las proporciones de arcilla, carbono orgánico, nitrógeno total y bases de cambio.

La proporción en la solución del suelo de los metales añadidos es muy baja, debido a los procesos de adsorción y a la presencia de carbonatos que provocan la nucleación heterogénea de los contaminantes.

El resultado de las interacciones entre los metales y los constituyentes del suelo, después de cuatro episodios de lluvia, determina la secuencia de biodisponibilidad siguiente: $\text{Cr} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cd}$.

El metal más tóxico, tanto por su naturaleza como por presentar la mayor tasa de lavado, es el Cd. Por tanto, la determinación de este elemento en la solución del suelo, obtenida por la metodología propuesta, representa un índice esencial para evaluar la contaminación de origen industrial.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) ADAMS, F. (1974) Soil solution. In *The Plant Root and its Environment*; E.W. Carson, Ed.; University Press of Virginia: Charlottesville, 441-481.
- (2) KIM, H. (1982) *Principles of Soil Chemistry*. University of Georgia College of Agriculture. Athens. Georgia. Marcell Dekker, Inc. New York.
- (3) SPOSITO, G. (1989) *The Chemistry of soils*. Oxford University Press New York

- (4) CALVO ANTA, R. (1997) El conocimiento del suelo como principio básico de la gestión de suelos contaminados". Ponencias del 50 aniversario de la Sociedad Española de la Ciencia del Suelo. 211:239. Madrid
- (5) STUMN, W. AND MORGAN, J.J. (1986) *Aquatic Chemistry*. 20 Ed. Wiley. New York.
- (6) SUÁREZ, D.L. (1987) *Soil Sci. Soc. Am. J.*
- (7) RICHARDS, L.A. (1941) *Soil Sci.* 51: 378-386.
- (8) REITEMEIER, R.F. AND RICHARDS, L.A. (1944) *Soil Sci.* 57: 119-135.
- (9) RAMMAN, E.; MARZ, S. AND BAUER, H. (1916) *Journal Chem. Soc.* 112
- (10) LIPMAN, C.B. (1918) *Agr. Sci.* 3: 131-134.
- (11) CÁMERON, F.K. (1911) *The soil solution: the nutrient medium for plant growth* Easton, PA: Chemical Publishing.
- (12) DAVIES, B. (1963) *Nature* 198: 216-217.
- (13) MUBARAK, A. (1976) *Soil. Sci. Soc. Am. J.* (40): 329-341
- (14) WOLT, D.J. (1994) *Soil Solution Chemistry. Applications to Environmental Science and Agriculture*; John Wiley & Sons, Eds.; Inc.: New York, 1994; 415 pp.
- (15) ADAMS, F.; BURMESTER, C.; HUE, N. AND LONG, F. (1980) *Soil Sci. Am. J.* 44: 733-735.
- (16) HOODA, P.S., ALLOWAY, B.J. (1998) *Geoderma*, 84, 121-134.
- (17) ITGE. (1995) Mapa Geológico de España, Scale 1:50.000. n° 525, Algete, Segunda serie, 1th ed; Instituto Tecnológico Geominero de España: Madrid.
- (18) OCHOA RUIZ DE ZUAZO, (1977) G. Geología, In El Encín. Suelo y Clima, Monografía 17; Instituto Nacional de Investigaciones Agrarias. Ministerio de Agricultura: Madrid; 55-52.
- (19) LANDON, J.R. (1984) *Tropical Soil Manual*, Booker Agriculture; International Limited: London.
- (20) RIVAS MARTÍNEZ, S. (1994) *Folia Botánica Matritensis* 13:1-25.
- (21) RIVAS MARTÍNEZ, S. (1987) Memoria del Mapa de Vegetación de España. ICONA, Madrid, Spain, 268 p.p.
- (22) MORENO, L.; GONZÁLEZ, C.; LAFUENTE, A. (1995) Boletín Geológico Minero de España, 106, 149-160.
- (23) FAO, ISRIC AND ISSS. (1998) World reference base for soil resources. FAO, ed.; Food and Agriculture Organization of the United Nations: Rome.
- (24) KÖHNKE, H. (1968) *Soil Physics*, McGraw-Hill, Ed.: New York; 224 pp
- (25) ROOSE, E. (1981) *Dynamique actuelle des sols ferralitiques et ferrugineux tropicaux d'Afrique Occidentale. Etude expérimentale des transferts hydrologiques et biologiques des matières sous végétation naturelles ou cultivées*, ORSTOM: Paris.
- (26) RHOADES, J.D.; OSTER, J.D. (1986) *Solute content. Methods of soil analysis*, 2d Ed.; A. Klute, Ed.; American Society of Agronomy. Madison: Wisconsin; 985-1006.
- (27) ZABOWISKI, D.; UGOLINI, F. (1994) *Soil. Sci. Am. J.* 54, 1130-1135.
- (28) WALKLEY, A.; BLACK, A. (1974) *Soil Science*, 62, 251-254.

- (29) SOIL SURVEY STAFF. (1984) Procedures for collecting soil samples and methods of analysis for soil survey, USDA–SCS Soil Surv. Invest Rep. no. 1; US Govt. Printing Office: Washington, DC.
- (30) APHA, AWWA, WPCF. (1995) Standard Methods for the examination of Water and Wastewater, 19th Ed.; American Public Health Association, Eds.: Washinton, DC.
- (31) RUFYKIRI, G. DUFEY, J.E.; HENNEBERT, P.A. (1999) Soil Use and Management, 15, 208-212.
- (32) SHARIATMADARI, H.; MERMUT, A.R. (1999) *Soil Science Society American Journal*, 63, 1167-1173.
- (33) PALUMBO, B., M. ANGLONE, A. BELLANCA, C. DAZZI, S. HAUSER, R. NERI, J. WILSON. (2000) *Geoderma*, 95:247-266.
- (34) SWIFT, R.S. Y MCLAREN, R. (1991) Micronutrient sorption by soil and soil colloids 275-292. Kluwer Academic Publ., Dordrecht, The Neatherlands.
- (35) MCBRIDE, M.B. (1989) *Adv. Soil Sci.*, 10:1-56.
- (36) MCBRIDE, M.B. (2000) Chemisorption and precipitation reactions. In: Handbook of Soil Science; Malcolm E. Sumner, Ed; CRC Press: New York; B-265.
- (37) RAGHUPATHI, H.B. Y VASUKUI, N. (1993) *J. of the Ind. Soc. Soil Sci.* 41(1):70-74.
- (38) SING, B. SEKHON (1993) *Geoderma*. 120:271-279.
- (39) MADRID, L. Y DÍAZ-BARRIENTOS, E (1992) *J. Soil Sci.* 43:709-721.