

“Los criterios y estándares para declarar un suelo contaminado en Andalucía y la metodología y técnicas de toma de muestra y análisis para su investigación”

*CONSEJERÍA DE MEDIO AMBIENTE
DE LA JUNTA DE ANDALUCÍA*

Enero 1999

El presente Informe da cumplimiento a tres acuerdos específicos entre la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía y las Universidades de Granada, Huelva y Sevilla para tratar de definir:

1. *Las técnicas de toma de muestras para declarar un suelo como contaminado en Andalucía*

Acuerdo firmado con la Universidad de Sevilla y encargado al Prof. Dr. Emilio Galán Huertos, Catedrático de Cristalografía y Mineralogía

2. *Las técnicas analíticas para declarar un suelo como contaminado*

Acuerdo firmado con la Universidad de Huelva y encargado al Prof. Dr. José Luis Gómez Ariza, Catedrático de Química Analítica

3. *Los criterios y estándares para declarar un suelo como contaminado en Andalucía.*

Acuerdo firmado con la Universidad de Granada y encargado al Prof. Dr. José Aguilar Ruiz, Catedrático de Edafología.

Los trabajos correspondientes han sido elaborados conjuntamente por los siguientes equipos:

- Grupo de Trabajo “Edafología y Ordenación del Territorio” (RNM 101). Responsable: Prof. Dr. José Aguilar Ruiz. Universidad de Granada
- Grupo de Trabajo “Formación y Degradación del Suelo” (RNM 269). Responsable Prof. Dr. Carlos Dorronsoro Fernández. Universidad de Granada
- Grupo de Trabajo “Análisis Medioambiental” (FQM 141). Responsable: Prof. Dr. José Luis Gómez Ariza. Universidad de Sevilla
- Grupo de Trabajo “Mineralogía Aplicada” (RNM 135). Responsable: Prof. Dr. Emilio Galán Huertos. Universidad de Sevilla

ÍNDICE GENERAL

1.- Introducción y objetivos	1
1.1.- Degradación y contaminación de suelos	2
1.2.- Objetivos y planificación del informe	4
2.- Tipología de suelos en la comunidad andaluza.	8
2.1.- Suelos de la provincia de Almería. Tipos principales y características de los mismos	15
2.2.- Suelos de la provincia de Cadiz. Tipos principales y características de los mismos	25
2.3.- Suelos de la provincia de Córdoba. Tipos principales y características de los mismos	43
2.4.- Suelos de la provincia de Granada. Tipos principales y características de los mismos	57
2.5.- Suelos de la provincia de Huelva. Tipos principales y características de los mismos	68
2.6.- Suelos de la provincia de Jaen. Tipos principales y características de los mismos	70
2.7.- Suelos de la provincia de Málaga. Tipos principales y características de los mismos	78
2.8.- Suelos de la provincia de Sevilla. Tipos principales y características de los mismos	92
2.10.- Bibliografía	96
3.- Revisión de normativas sobre contaminación de suelos de otros países y comunidades. Umbrales y valores de contaminación.	100
3.1.- Elementos traza	102
3.2.- Contaminantes orgánicos	165
3.3.- Bibliografía	167
4.- Metodología para declarar un suelo contaminado.	171
4.1. El muestreo y la conservación de las muestras	175
4.2. Caracterización analítica	191
4.3.- Bibliografía	243
5.- Propuesta metodológica	247

ÍNDICE DE TABLAS

2.1.- Esquema de correlación Geología-Edafología-Potencialidad	14
3.1.- Movilidad relativa de los metales pesados según Eh y pH del suelo	106
3.2.- Disponibilidad relativa de los metales retenidos en el suelo por las plantas	107
3.3.- Valores característicos para el arsénico	113
3.4.- Umbrales propuestos para el arsénico	114
3.5.- Valores característicos para el cadmio	117
3.6.- Umbrales propuestos para el cadmio	119
3.7.- Valores característicos para el cobalto	122
3.8.- Umbrales propuestos para el cobalto	123
3.9.- Valores característicos para el cromo	126
3.10.- Umbrales propuestos para el cromo	128
3.11.- Valores característicos para el cobre	131
3.12.- Umbrales propuestos para el cobre	133
3.13.- Valores característicos para el mercurio	136
3.14.- Umbrales propuestos para el mercurio	137
3.15.- Valores característicos para el molibdeno	140
3.16.- Umbrales propuestos para el molibdeno	141
3.17.- Valores característicos para el níquel	143
3.18.- Umbrales propuestos para el níquel	145
3.19.- Valores característicos para el plomo	148
3.20.- Umbrales propuestos para el plomo	150
3.21.- Valores característicos para el selenio	153
3.22.- Umbrales propuestos para el selenio	154
3.23.- Valores característicos para el estaño	156
3.24.- Umbrales propuestos para el estaño	157
3.25.- Valores característicos para el talio	159
3.26.- Umbrales propuestos para el talio	159
3.27.- Valores característicos para el zinc	162
3.28.- Umbrales propuestos para el zinc	164
3.29.- Valores límite de contaminantes orgánicos en suelo	166
4.1.- Contenedores, tiempo y forma de conservación para suelos	188

4.2.- Rango de tamaño de partículas en suelo	195
4.3.- Tiempo de sedimentación para partículas de 2, 5 y 20 μm de diámetro en agua para una profundidad de 10 cm.	199
4.4.- Intervalo idóneo de concentración para cada técnica analítica	208
4.5.- Características instrumentales de las determinaciones por espectroscopía de absorción atómica	211
4.6.- Características instrumentales de las determinaciones por espectroscopía de absorción atómica con cámara de grafito	214
4.7.- Características instrumentales de las determinaciones por espectroscopía de absorción atómica con generación de hidruros	215
4.8.- Longitudes de onda recomendadas e interferencias espectrales en ICP-AES	218
4.9.- Límites de detección de las diversas técnicas atómicas ($\mu\text{g/l}$)	220
4.10.- Procedimientos de extracción simples para metales pesados en suelos	221
5.1.- Tabla resumen de los umbrales de contaminación propuestos para elementos traza	253

1.- INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1. DEGRADACIÓN Y CONTAMINACIÓN DE SUELOS

El suelo, como resultado de la interacción de la atmósfera, litosfera, hidrosfera y biosfera, tiende en cada circunstancia a alcanzar un equilibrio natural, que sólo se ve modificado cuando uno de estos sistemas varía. Pero es la intervención del hombre, un componente singular de la biosfera, lo que de forma más violenta puede modificar un suelo y degradarlo. Por tanto la *degradación* de un suelo, o modificación que produce un deterioro, es consecuencia directa de la utilización en cualquiera de sus vertientes (agrícola, forestal, ganadera, industrial, transporte, etc.)

Un tipo especial de degradación es la producida por la presencia de sustancias químicas nocivas y en este caso se la denomina *contaminación*.

Un *contaminante* es un elemento o compuesto químico situado fuera de lugar, o presente en concentraciones mayores de las normales que en general tiene un efecto adverso sobre algún organismo. Se deben distinguir los

contaminantes de origen natural (p.e. los gases nocivos emitidos por un volcán a la atmósfera) de los antropogénicos (p.e. metales pesados en un suelo procedentes de la actividad minera). Los conceptos de contaminación y de contaminante deben ser acordados por quienes los utilizan y pueden variar de una a otra persona según sus intereses. Así, el uso de insecticidas puede ser aceptable para unos si sólo ejercieran el efecto para el que se suministran al suelo y no se movilizaran por debajo de las raíces de los cultivos, o se dispersaran por la superficie, porque entonces podrían considerarse contaminantes, al encontrarse en otros lugares no apropiados y en concentraciones suficientemente altas como para causar daños a organismos; sin embargo para otros ningún insecticida debe usarse porque todos son contaminantes.

Otro término habitualmente usado para cierto tipo de contaminantes es el de *sustancia tóxica o peligrosa*. Se trata de contaminantes que pueden ser intensa o crónicamente tóxicos para la especie humana, en oposición a ciertos contaminantes como el fósforo que puede no ser tóxico. El *grado de toxicidad* de una sustancia representa la intensidad de los efectos nocivos que el agente contaminante crea en los organismos.

La posibilidad de que una sustancia del medio pueda ser asimilada por un organismo se denomina *biodisponibilidad*. Normalmente sólo una fracción de la sustancia o compuesto existente en el medio es biodisponible, y su efecto puede ser positivo, negativo, o indiferente para cada organismo específico. La biodisponibilidad de un elemento es función de la forma química en que se encuentre en el medio y de la capacidad de los organismos para absorberlo o ingerirlo.

Los elementos biodisponibles pueden ser acumulados en el organismo (*bioacumulación*) hasta tres, cuatro, o cinco órdenes de magnitud mayores que la concentración encontrada en el ambiente donde vive, y puede persistir durante bastante tiempo controlando la peligrosidad potencial o futura.

Los contaminantes del suelo pueden abandonarlo por volatización, disolución y lixiviado, o erosión, y pasar a los organismos cuando pueden ser bioasimilables, lo que normalmente ocurre cuando se encuentran en forma más o menos solubles. En general, la peligrosidad de un contaminante depende de la persistencia en el suelo.

El suelo actúa normalmente como una barrera protectora de otros medios más sensibles (hidrológicos y biológicos) ejerciendo funciones de filtración, descomposición, neutralización o almacenamiento de ciertos contaminantes y evitando en gran manera su biodisponibilidad. Pero esta capacidad de depuración no es igual para todos los suelos, y tiene un límite para cada situación. Cuando el suelo deja de ser eficaz para actuar como barrera protectora para una o varias sustancias, funciona como un *suelo contaminado*, fuente de contaminantes.

La capacidad depuradora de un suelo depende fundamentalmente de su composición y de ciertas propiedades. En concreto de los contenidos en materia orgánica, carbonatos, óxidos-hidróxidos de hierro y minerales de la arcilla, de la capacidad de cambio catiónico, pH, Eh, textura, porosidad, permeabilidad y de la actividad microbiológica.

El poder de amortiguación de un suelo representa la capacidad que tiene para controlar los efectos negativos de los contaminantes y volverlos inocuos o inactivos por neutralización, degradación biótica o abiótica, adsorción, precipitación-disolución, oxidación-reducción, formación de complejos orgánicos o insolubilización. En función de las características del suelo la cantidad máxima admisible de un contaminante, a partir del cual el contaminante está biodisponible en cantidades que pueden resultar tóxicas, (*carga crítica*) marca su umbral de toxicidad.

Los tipos de contaminantes en suelos son:

- Nutrientes: N y P de fertilizantes, estiércol, aguas residuales, residuos sólidos urbanos
- Plaguicidas
- Sustancias peligrosas: combustibles, disolventes, compuestos orgánicos volátiles.
- Acidificación por lluvia ácida o drenaje ácido de minas
- Salinidad y basicidad ocasionadas por sales de carreteras, aguas salobres de irrigación, etc.
- Elementos traza: cationes metálicos y oxi-aniones, elementos normalmente presentes en bajas concentraciones en suelos y plantas.
- Partículas sedimentables de suelos erosionados, emisiones volcánicas, emisiones industriales y urbanas.

1.2. OBJETIVOS Y PLANIFICACIÓN DEL INFORME

La correcta medida e interpretaciones del grado de contaminación de un suelo es una de las cuestiones de mayor interés en la problemática medio-ambiental, porque muchas de las sustancias que contiene un suelo pueden pasar al medio ambiente o directamente a la cadena trófica produciendo efectos peligrosos.

La investigación de la contaminación de suelos es un tema complejo, porque debido a la heterogeneidad de los mismos, al comportamiento de ciertas sustancias que pueden presentarse con características físicas y químicas diversas, y a las íntimas relaciones que existen entre suelo, agua y aire, el tipo de contaminante puede ser muy variado y su distribución y comportamiento muy difíciles de prever, y como consecuencia, la metodología analítica para

identificarlos y cuantificarlos también debe ser variada y en algunos casos muy específica.

Antes de acometer una investigación para caracterizar y, en su caso, declarar un suelo como contaminado, deben tomarse una serie de decisiones en relación con el muestreo y los métodos de laboratorio necesarios. Decisiones equivocadas pueden conducir a malgastar el presupuesto y a hacer ineficaz el estudio, especialmente cuando el grado de contaminación de una área determinada debe ser evaluado rápidamente y con precisión para la protección de la salud pública. Un muestreo muy intensivo puede aumentar la representatividad de los datos para decidir sobre el grado de contaminación de una zona, pero no siempre se puede hacer por razones económicas. A veces tampoco se dispone de las técnicas necesarias para ciertas determinaciones analíticas o suponen enormes gastos el hacer algún tipo de análisis, por lo que se debe ser prudente en la planificación de estudios para valorar contaminantes en suelos, si se dispone, como es habitual y lógico, de unas limitadas disponibilidades económicas. Por otra parte, en muchas ocasiones, el disponer de excesivos datos dificulta la visión del problema.

La planificación de los trabajos para valorar el grado de contaminación de un suelo debe hacerse en función de los objetivos y las limitaciones de tiempo y de presupuesto. Estos últimos están en parte también condicionados por la disponibilidad de laboratorios y de especialistas para llevar a cabo el proyecto.

Además como base para la planificación se debe contar con toda la información disponible: cartografías, metodología de ensayos, tipos y usos de suelos, niveles de referencia de los elementos y sustancia a determinar, fondos regionales, fuentes de posibles contaminantes, factores climáticos e hidrológicos, etc.

Las investigaciones para explorar suelos presuntamente contaminados deben conducir a determinar los contaminantes presentes y el grado de contaminación del suelo en función de valores previamente establecidos. Para realizar esta investigación se hace necesario muchas veces el estudio piloto, que consiste en realizar una investigación previa en una parcela del terreno que se quiere dictaminar, para ensayar el tipo y densidad del muestreo, conocer los parámetros edáficos esenciales, los niveles de los contaminantes que se quieren valorar, elegir la metodología analítica mejor y menos costosa apropiada al caso, decidir a partir de ella el volumen de muestra necesario, los tratamientos previos y precauciones que deben tomarse durante el transporte y almacenamiento, etc. Se trata por tanto de un pequeño proyecto previo para optimizar la programación de la investigación.

Una vez evaluado el grado de contaminación de un suelo, procede, según el caso, su recuperación, o el seguimiento de su evolución temporal. Para cualquiera de los dos supuestos es conveniente realizar nuevas investigaciones

que valoren la eficacia de las acciones protectoras (limpieza, recuperación) o los procesos de degradación de los contaminantes, su dispersión y los riesgos específicos.

El presente Informe se ha preparado para la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía, como un documento base para establecer los criterios que permitan evaluar el grado de contaminación de un suelo en la Comunidad Andaluza y dar cumplimiento al artículo 27.1 (Título V) de la Ley 10/1998 de 21 de abril sobre Residuos (BOE 27/IV/1998), en relación con la “Declaración de Suelos Contaminados”.

Los **objetivos** del Informe son:

- Definir los criterios y estándares para declarar un suelo contaminado en Andalucía
- Proporcionar un protocolo metodológico en relación con el muestreo y los métodos y técnicas analíticas más convenientes para la investigación de suelos presuntamente contaminados, que pueda practicarse en Andalucía.

Para llevar a cabo estos objetivos se ha realizado:

1. Una revisión bibliográfica de las normativas sobre suelos contaminados de otros países y comunidades y de los valores y umbrales de contaminación propuestos, para conocer los criterios utilizados en la selección de contaminantes y en los límites impuestos.
2. Una revisión sobre la tipología de suelos andaluces para definir y delimitar los parámetros esenciales a considerar como variables específicas en los suelos de Andalucía.
3. Una revisión sobre tipos de muestreo para suelos, planificación de la campaña de toma de muestra, validación del muestreo y representatividad, preparación y conservación de las muestras, metodología de análisis y técnicas apropiadas para caracterizar los parámetros básicos de un suelo y para cada uno de los elementos y sustancias más significativas consideradas como contaminantes, límites de detección, precisión y reproducibilidad, especiación de los contaminantes y posibles evoluciones, extracción secuencial apropiada, etc.; con la finalidad de ofrecer un protocolo para la planificación de los estudios para dictaminar el grado de contaminación de un suelo en Andalucía.
4. Establecer los valores máximos de los principales elementos traza y sustancias orgánicas descritas como contaminantes de un suelo agrícola, para que pueda considerarse:

- a) No contaminado
- b) Contaminado, pero que precisa de una investigación y/o de un seguimiento.
- c) Contaminado con obligación de recuperación.

Se han establecido además valores límites para el caso de los parques nacionales o para áreas de actividad minera y/o industrial, que razonablemente de forma natural o por la actividad específica desarrollada, presentarán valores anormalmente altos para ciertos contaminantes, y que obviamente deben ser recuperadas sólo en el caso de pretender transformar su uso.

Para fijar estándares se ha dispuesto de los valores recopilados en normativas y un gran número de investigaciones publicadas sobre el tema, y de la experiencia de los equipos participantes. No obstante se echa en falta disponer de un estudio regional, a nivel andaluz, de contenidos de los diversos contaminantes seleccionados (al menos de los elementos traza), que proporcione la base geoquímica a partir de la cual considerar las anomalías contaminantes. Además estos valores deberían estar referidos a otros parámetros del suelo, esencialmente a acidez, contenidos en materia orgánica, fracción arcilla, carbonatos y óxidos de hierro, mineralogía de la fracción fina y capacidad de cambio.

2.- TIPOLOGÍA DE SUELOS EN LA COMUNIDAD ANDALUZA

ÍNDICE CAPÍTULO 2

2.1.- SUELOS DE LA PROVINCIA DE ALMERÍA. TIPOS PRINCIPALES Y CARACTERÍSTICAS DE LOS MISMOS.	15
2.1.1.- Leptosoles	15
2.1.2.- Fluvisoles	16
2.1.3.- Solonchaks	17
2.1.4.- Gelysoles	18
2.1.5.- Arenosoles	19
2.1.6.- Regosoles	19
2.1.7.- Phaeozems	21
2.1.8.- Gypsisoles	21
2.1.9.- Calcisoles	22
2.1.10.- Luvisoles	22
2.1.11.- Cambisoles	23
2.2.- SUELOS DE LA PROVINCIA DE CÁDIZ. TIPOS PRINCIPALES Y CARACTERÍSTICAS DE LOS MISMOS.	25
2.2.1.- Suelos de la Serranía de Grazalema	25
2.2.1.1.- <i>Leptosoles</i>	25
2.2.1.2.- <i>Regosoles</i>	26
2.2.1.3.- <i>Luvisoles</i>	26
2.2.1.4.- <i>Cambisoles</i>	27
2.2.2.- Suelos de la Región Subbética	28
2.2.2.1.- <i>Leptosoles</i>	28
2.2.2.2.- <i>Fluvisoles</i>	29
2.2.2.3.- <i>Regosoles</i>	30
2.2.2.4.- <i>Luvisoles</i>	31
2.2.2.5.- <i>Cambisoles</i>	32
2.2.3.- Suelos de la Región de Sierras y Colinas del Campo de Gibraltar	32
2.2.3.1.- <i>Fluvisoles</i>	33
2.2.3.2.- <i>Verstisoles</i>	33
2.2.3.3.- <i>Gleysoles</i>	34
2.2.3.4.- <i>Luvisoles</i>	34
2.2.3.5.- <i>Cambisoles</i>	35
2.2.4.- Suelos de la Campiña	36
2.2.4.1.- <i>Leptosoles</i>	36

2.2.4.2.- <i>Vertisoles</i>	37
2.2.4.3.- <i>Fluvisoles</i>	38
2.2.4.4.- <i>Solonchaks</i>	39
2.2.4.5.- <i>Arenosoles</i>	40
2.2.4.6.- <i>Regosoles</i>	40
2.2.4.7.- <i>Luvisoles</i>	41
2.2.4.8.- <i>Cambisoles</i>	41
2.2.5.- Suelos de la Región Litoral	41
2.2.5.1.- <i>Fluvisoles</i>	42
2.2.5.2.- <i>Solonchaks</i>	42
2.2.5.3.- <i>Arenosoles</i>	42
2.2.5.4.- <i>Luvisoles</i>	42
2.3.- SUELOS DE LA PROVINCIA DE CÓRDOBA. TIPOS PRINCIPALES Y CARACTERÍSTICAS DE LOS MISMOS.	43
2.3.1.- Sierra Morena	43
2.3.1.1.- <i>Leptosoles</i>	43
2.3.1.2.- <i>Fluvisoles</i>	44
2.3.1.3.- <i>Gleysoles</i>	45
2.3.1.4.- <i>Regosoles</i>	45
2.3.1.5.- <i>Luvisoles</i>	46
2.3.1.6.- <i>Cambisoles</i>	47
2.3.2.- Cuenca del Guadalquivir	49
2.3.2.1.- <i>Leptosoles</i>	50
2.3.2.2.- <i>Vertisoles</i>	50
2.3.2.3.- <i>Fluvisoles</i>	51
2.3.2.4.- <i>Gleysoles</i>	52
2.3.2.5.- <i>Regosoles</i>	52
2.3.2.6.- <i>Gypsisoles</i>	52
2.3.2.7.- <i>Luvisoles</i>	53
2.3.2.8.- <i>Cambisoles</i>	54
2.3.3.- Región de las Subbéticas	55
2.3.3.1.- <i>Leptosoles</i>	55
2.3.3.2.- <i>Fluvisoles</i>	55
2.3.3.3.- <i>Gypsisoles</i>	56
2.3.3.4.- <i>Cambisoles</i>	56

2.4.- SUELOS DE LA PROVINCIA DE GRANADA. TIPOS PRINCIPALES Y CARACTERÍSTICAS DE LOS MISMOS.	57
2.4.1.- Histosoles	57
2.4.2.- Leptosoles	57
2.4.3.- Vertisoles	57
2.4.4.- Fluvisoles	58
2.4.5.- Solonchaks	58
2.4.6.- Regosoles	59
2.4.7.- Luvisoles	60
2.4.8.- Cambisoles	60
2.4.9.- Suelos de Sierra Nevada. Tipos Principales y características de los mismos	62
2.5.- SUELOS DE LA PROVINCIA DE HUELVA. TIPOS PRINCIPALES Y CARACTERÍSTICAS DE LOS MISMOS	68
2.6.- SUELOS DE LA PROVINCIA DE JAEN. TIPOS PRINCIPALES Y CARACTERÍSTICAS DE LOS MISMOS	70
2.6.1.- Leptosoles	70
2.6.2.- Vertisoles	70
2.6.3.- Fluvisoles	71
2.6.4.- Arenosoles	71
2.6.5.- Regosoles	71
2.6.6.- Kastanozems	72
2.6.7.- Phaeozems	72
2.6.8.- Calcisoles	73
2.6.9.- Luvisoles	73
2.6.10.- Cambisoles	74
2.6.11.- Unidades Cartigráficas	74
2.6.11.1.- <i>Sierra Morena</i>	74
2.6.11.2.- <i>Depresión del Guadalquivir</i>	75
2.6.11.3.- <i>Cordilleras Béticas</i>	76
2.6.11.4.- <i>Depresiones semiáridas del Suroeste</i>	77
2.7.- SUELOS DE LA PROVINCIA DE MÁLAGA. TIPOS PRINCIPALES Y CARACTERÍSTICAS DE LOS MISMOS.	78
2.7.1.- Antrosoles	78
2.7.2.- Leptosoles	79
2.7.3.- Vertisoles	80
2.7.4.- Fluvisoles	82
2.7.5.- Solonchaks	82

2.7.6.- Gleysoles	83
2.7.7.- Regosoles	83
2.7.8.- Phaeozems	85
2.7.9.- Gypsisoles	85
2.7.10.- Calcisoles	86
2.7.11.- Nitsoles	87
2.7.12.- Luvisoles	88
2.7.13.- Cambisoles	89
2.8.- SUELOS DE LA PROVINCIA DE SEVILLA. TIPOS PRINCIPALES Y CARACTERÍSTICAS DE LOS MISMOS.	92
2.8.1.- Sierra Morena	92
2.8.1.1.- <i>Luvisoles</i>	92
2.8.1.2.- <i>Cambisoles</i>	92
2.8.2.- Valle Bético	93
2.8.2.1.- <i>Fluvisoles</i>	93
2.8.2.2.- <i>Acrisoles</i>	93
2.8.2.3.- <i>Solonchaks</i>	94
2.8.2.4.- <i>Regosoles</i>	94
2.8.2.5.- <i>Vertisoles</i>	94
2.8.2.6.- <i>Luvisoles</i>	95
2.8.3.- Serranía Subbética	95
2.8.3.1.- <i>Leptosoles</i>	95
2.8.3.2.- <i>Regosoles</i>	96
2.9.- BIBLIOGRAFÍA	96

La descriptiva de los suelos de Andalucía se puede realizar en función de los factores medioambientales que rigen su formación atendiendo a las tres Regiones Naturales en que se puede considerar dividida Andalucía: el Macizo Ibérico o Sierra Norte, la Depresión del Guadalquivir o Valle Bético y las Cordilleras Béticas. Sin embargo, resulta más fácil, debido a las diferencias cualitativas y cuantitativas de la información disponible, el hacerlo por provincias y presentando de forma separada y los suelos de Sierra Nevada por sus peculiares características. En la Tabla 2.1 se indican los suelos existentes en las diversas Regiones Naturales así como su aptitud generalizada.

De acuerdo con lo anteriormente indicado se ha hecho una síntesis sobre los suelos existentes en las provincias andaluzas y sus características más señaladas, así como para el macizo de Sierra Nevada.

TABLA 2.1.- Esquema de correlación geología-edafología-potencialidad

GRANDES ÁREAS	SUELOS		APTITUD GENERALIZADA
I. CORDILLERA HERCINICA (SIERRA MORENA) Predominio de sustrato litológico silíceo: pizarras, esquistos, cuarcitas, granitos, gneis, areniscas...	Fluvisoles Regosoles Leptosoles Cambisoles Luvisoles Nitosoles	Suelos generalmente ácidos y poco profundos, de montaña	Forestal-corchera. Ganadería extensiva asociada con montes adeshados. Aprovechamientos cinegéticos y de plantas aromáticas y medicinales. Agricultura. Áreas de naturaleza salvaje y expansión recreativa.
II. DEPRESIONES Y ZONAS BAJAS COSTERAS (VEGAS Y CAMPIÑAS) Predominio de muy diversos materiales detríticos y calcáreos.	Fluvisoles Regosoles Arenosoles Vertisoles Solonchaks Xerosoles Cambisoles Luvisoles Planosoles Histosoles	Suelos agrícolas, generalmente calcáreos y profundos. Zonas localizadas de suelos arenosos y suelos salinos.	Cultivos intensivos arbóreos, en secano y regadío. Fácilmente mecanizables. Climatología idónea para cultivos bajo cubierta y hortofrutícola diversos (zonas localizadas).
III. CORDILLERA ALPINO-ANDALUZA (PENIBÉTICA) a) SERRANÍAS DE LAS ZONAS EXTERNAS BÉTICAS (PREBÉTICAS Y SUBBÉTICA) predominio del sustrato calcáreo: calizas y dolomías	Fluvisoles Regosoles Leptosoles Vertisoles Xerosoles Phaeozems Calcisoles Cambisoles Luvisoles	a-1) suelos de montaña y alpinos, poco profundos, desarrollados principalmente sobre rocas calizas y silíceas. a-2) Suelos desarrollados en colinas sobre materiales calcáreos y yesos; sustrato deleznable profundo.	Forestal maderera. Aprovechamientos cinegéticos y piscícolas, uso recreativo de alta montaña. Ganadería extensiva. Plantas aromáticas y medicinales. Apicultura.
b) SERRANÍAS DE LAS ZONAS INTERNAS BÉTICAS (COMPLEJOS NEVADO-FILABRIDE, ALPUJARRIDE Y MALAGUIDE) predominio de sustrato silíceo: esquistos, cuarcitas, filitas, peridotitas, areniscas...		Suelos generalmente ácidos, poco profundos, de montaña media y alpinos, sobre rocas silíceas; minoritariamente calizos, más profundos.	Forestal corchera y ganadería extensiva asociada. Plantas aromáticas y medicinales. Uso recreativo: Paisajes, excursiones, residencial, deportes de invierno. Reductos botánicos.

2.1. SUELOS DE LA PROVINCIA DE ALMERÍA. TIPOS PRINCIPALES Y CARACTERÍSTICAS DE LOS MISMOS

2.1.1 Leptosoles

Leptosoles líticos.- Están desarrollados sobre diferentes materiales, calizas, dolomías, conglomerados calizos, mármoles etc. situados en pendientes superiores al 30%, o bien sobre micasquistos grafitosos en pendientes menores. En ambos casos son excesivamente pedregosos y presentan frecuentes, incluso abundantes, afloramientos rocosos. Están sometidos a una erosión hídrica intensa.

Son suelos de color, en general oscuro, con textura que varía de arenosa a franca, con dominio de texturas franco-arenosas y estructura en bloques subangulares o angulares. La capacidad de retención de agua es baja debido fundamentalmente a su escaso espesor.

Estos suelos son ricos en materia orgánica y nitrógeno y pobres en fósforo y potasio. La capacidad de cationes es media, entre 7 y 15 cmol(+)/kg. Y su grado de saturación variable según el material original; así es superior al 75% en los formados sobre calizas e inferior al 50% en los formados sobre micasquistos. Igualmente el pH es muy variable, del orden de 7,5 en los originados en roca calcárea e inferior a 6 en los originados sobre micasquistos. En todos los casos el calcio es el catión dominante en el complejo de cambio.

Ampliamente distribuidos por toda la provincia, bien como unidad de suelos independiente, en las zonas más expuestas a la erosión, bien asociados a otros tipos de suelos.

Leptosoles réndricos.- En la hoja de Alhama de Almería, en los términos de este municipio y en los de Félix, Huécija, Instición y Rágol, próximo a él, en la sierra de Gádor, este tipo de suelo es el más abundante.

Presentan un horizonte mólico en superficie sobre material con más del 40% de carbonato cálcico. El material sobre el que se desarrollan es calizo, dolomías y margocalizas, así como coluvios de marga carbonatada.

Presentan un alto contenido en carbono orgánico, entre 2,5% y 3,5%, y el complejo de cambio está siempre saturado en calcio.

La reserva de agua está condicionada por el espesor del suelo. Cuando el espesor es medio, si se desarrollan sobre coluvios en terrenos escarpados, la vegetación está bien conservada. Las elevadas pendientes sobre las que se desarrollan estos suelos impiden su utilización para el cultivo y obliga a adoptar precauciones para su manejo en actividades forestales.

2.1. 2- Fluvisoles

Fluvisoles calcáricos.- aparecen en las proximidades de Paterna y Bayárcal poco representados en la hoja de Aldeire, pero son comunes de las ramblas da la mayor parte de los ríos de la provincia, como Gafares, río Carboneras, rambla de los Feos (en la hoja de sorbas), río Nacimiento, río de Abrucena, río Gergal, río Andarax, (en las hojas cartográficas de Gergal, Alhama de Almería y Almería).

Son suelos profundos, desprovistos de pedregosidad y afloramientos rocosos, dedicados a cultivos hortícolas.

Su textura varía de franco-arenosa a franca y su estructura de migajosa fina a bloques subangulares.

Son suelos pobres en materia orgánica y nitrógeno y presentan contenidos medios en fósforo y potasio.

Su capacidad de cambio es pequeña y su complejo de cambio está siempre saturado con calcio como catión dominante. El pH es alcalino y aumenta con la profundidad.

Son suelos muy aptos para el cultivo, lo que hace que grandes áreas estén cultivadas de cítricos y cultivos herbáceos de regadío. En ocasiones la utilización de agua salina para estos cultivos ha provocado una degradación química de los mismos, salinización, que ha condicionado su abandono.

Fluvisoles eútricos.- Muy profundos, más de un metro de espesor, con un contenido en grava que supera, con mucho, el 50% en volumen del suelo. No presentan afloramientos rocosos y su pedregosidad es escasa; están dedicados principalmente al cultivo de frutales.

Su textura es franco-arenosa con gravas que aumentan con la profundidad del perfil y su estructura varía de migajosa a bloques subangulares.

Son suelos ricos en materia orgánica y nitrógeno y pobres en fósforo y potasio. Su capacidad de cambio es media y su grado de saturación elevado, con el calcio como catión dominante en el complejo de cambio. Tienen un pH cercano a la neutralidad que aumenta con la profundidad. La capacidad de almacenamiento de agua es media pero pequeña para ser Fluvisoles, lo que hace que necesiten riegos frecuentes.

Se relacionan con las zonas menos áridas y substratos pobres en bases como son las de la Sierra de Filabres y sus aledaños. También aparecen en los llamados “llanos de Tabernas”, a veces asociados a Fluvisoles calcáricos.

Fluvisoles ótricos.- Se localizan en las partes más altas de las sierras de Baza y los Filabres, y se forman por la acumulación de materiales, en el fondo de las distintas cuencas exorreicas presentes en dichas zonas.

Presentan un horizonte Ah en superficie, muy rico en materia orgánica, oscuro y de unos 15 cm de espesor. A continuación aparece una sucesión de horizontes C que empiezan a presentar síntomas de hidromorfia a partir de los primeros 50 cm.

El complejo de cambio presenta unos valores de capacidad que varían irregularmente, al igual que el contenido en elementos finos, y un grado de saturación inferior al 50% en los horizontes no afectados por la hidromorfia y ligeramente superior a este valor en los afectados.

Se sitúan en las zonas marginales de las vaguadas, ya que hacia el centro de las mismas la hidromorfia se presenta dentro de los primeros 50 cm y entonces el suelo cumple las características de los Gleysoles.

2.1.3.- Solonchaks

Se trata de suelos desarrollados sobre materiales cuaternarios y que por efecto de los riegos con aguas cargadas de sales han sufrido un proceso de salinización, presentando una conductividad eléctrica de los extractos de saturación mayor de 4dS/m.

Las características morfológicas son similares a los Fluvisoles calcáreos con los que se encuentran asociados, presentando un horizonte A ótrico sin presentar ninguna otra propiedad, excepto la ya indicada de poseer un alto grado de salinidad.

En el término de Alsodux, en las hojas cartográficas de Sorbas y Alhama de Almería, existe una importante representación de este tipo de suelos. En ocasiones están asociados a formaciones de bad-lands, se desarrollan sobre materiales de edad plio-cuaternaria (conglomerados heterométricos cementados por una matriz arcillo-arenosa) y en otros casos el material es de margas y calizas terciarias con intercalaciones de yesos.

Alteman con Regosoles calcáricos en aquellas zonas en las que la conductividad eléctrica no alcanza los valores establecidos por la F.A.O.

En el término de Tabernas aparecen desarrollados sobre calcarenitas y margas con intercalaciones de yeso del Mioceno. Son Solonchaks ótricos cuya característica principal es el acarcavamiento que presenta toda la zona debido a la fuerte erosión a que están sometidos.

La vegetación es muy escasa y dispersa, con un recubrimiento que no sobrepasa el 10%, constituida por un pastizal- matorral.

Son suelos poco profundos, 30 o 40 cm, con textura franca o franco-limosa, calcáreos, con pH alcalino y con un grado de salinidad alto que aumenta en profundidad. Los valores de capacidad de cambio son bajos, al igual que la retención de agua útil.

En otros muchos puntos de la provincia de Almería aparece este tipo de suelos, pero en extensiones tan pequeñas que a veces no son cartografiables.

Solonchaks gléicos.- Se circunscriben a la banda costera con las características de una altísima salinidad y una humedad importante en todo el perfil, a excepción de los primeros centímetros.

Son suelos profundos, desarrollados sobre depósitos marinos, con bajo contenido en materia orgánica y pH básico.

A partir de los 50 cm presentan abundantes manchas de oxidación-reducción en forma de zonas ocre hasta rojizas, sobre una matriz verdosa-azulada, lo que indica que el nivel hidromórfico permanece prácticamente estacionario a lo largo del año, con ligerísimas oscilaciones.

2.1. 4.- **Glesoles**

Glesoles dístricos.- Se localizan en las llamadas “chorreras”, en las cuencas endo y exorreicas y más profusamente en la multitud de surgencias de agua de algunos lugares de la provincia situadas en alturas superiores a 2.000 m.

Las pendientes son muy variadas, cercanas al 0% en las cuencas y superiores al 50% en las chorreras.

En general se trata de suelos muy profundos, sin o con escasa pedregosidad y, dado el régimen hídrico que presentan, excelentes suelos de pastos. El mal drenaje y el continuo riesgo de encharcamiento los excluye como suelos forestales o agrícolas.

La estructura varía de migajosa en los horizontes superficiales a bloques subangulares en profundidad; en las cuencas endorreicas se puede apreciar una estructura con tendencia laminar que pone de manifiesto la génesis de estos suelos como una acumulación sucesiva de depósitos. La textura es muy variable y oscila de franco arenosa a franco arcillo limosa e incluso más fina.

Son suelos muy ricos en materia orgánica y nitrógeno, y pobres en fósforo y potasio. La capacidad de cambio es muy variable y mientras que en unos casos es francamente baja, menor de 7 cmol(+)/Kg, en otros es superior a 25 cmol(+)/Kg. El grado de saturación es siempre inferior al 50% y su complejo presenta partes iguales de calcio y magnesio. El pH es bajo y no llega a sobrepasar el valor de 6.

2.1. 5.- Arenosoles

Son suelos de textura gruesa desarrollados sobre materiales no consolidados.

En el término de Cuevas de Almanzora aparecen, en poca extensión, Arenosoles álbicos, desarrollados sobre areniscas de color amarillento. También son reconocibles en la hoja de Cabo de Gata, en los llanos de Mazarulleque, El Pocico y Pujare, estas llanuras están constituidas, generalmente, por terrazas marinas sobre conglomerados o arenas. Las pendientes son muy suaves y no presentan ni pedregosidad ni rocosidad.

Presentan un horizonte superficial de escasa profundidad, con contenidos medios en materia orgánica, encima de un horizonte C en el que los valores de materia orgánica decrecen de forma significativa.

La principal limitación de este tipo de suelos es la escasa capacidad de retención de agua condicionada por la textura arenosa. Esto determina que la vegetación natural que se implanta sobre ellos sea de carácter xerofítico y de pequeño porte y cobertura. La erosión, principalmente por las causas apuntadas, es muy severa especialmente la eólica.

2.1.6.- Regosoles

Regosoles calcáricos.- Muy repartidos por toda la provincia, están desarrollados sobre materiales de naturaleza muy diversa, como calizas, filitas, esquistos, conglomerados, margas y metabasitas. Las pendientes sobre las que se desarrollan también varían en unos límites muy amplios, y así se presentan tanto en terrenos llanos como en terrenos muy escarpados, con pendientes del 60%, y en todos los casos intermedios.

En general son suelos que presentan pequeña pedregosidad, de tal manera que no se impiden las labores agrícolas. Su utilización agrícola principal es el cultivo de almendros, olivos y algunas veces hortalizas. Donde la presencia de piedras y afloramientos rocosos es alta, no son cultivables y están colonizados por matorral subserial, aunque a veces estén repoblados de pinos.

La capacidad de retención de agua útil es en todos los casos baja, por presentar texturas gruesas, y por la escasa profundidad del perfil.

Presentan una textura que oscila de franco arenosa a franco-arenosa gruesa, con un contenido en arcilla que varía del 3 al 11%. Las cantidades de gravas dependen en gran medida del material original. La estructura tiene poco desarrollo y varía de migajosa fina a bloques subangulares medianos.

La reacción es alcalina, no presentan sales solubles y sí carbonato cálcico en cantidades medias.

Son pobres en materia orgánica, en nitrógeno, en fósforo y en potasio. La capacidad de cambio también es baja, por la poca arcilla y materia orgánica, y el complejo de cambio está saturado en calcio que en ocasiones es el único catión del complejo de cambio.

Los Regosoles desarrollados sobre margas presentan unas características y propiedades diferentes, destaca principalmente la elevada cantidad de arcilla que presentan, valores próximos al 45%. Otro carácter diferenciador son los efectos de la erosión que sobre este tipo de material da lugar a la aparición de áreas con características de bad-land.

Podrían cultivarse en las zonas de topografía más suave, pero por las características climáticas de la zona estarían secos la mayor parte del año.

Ocupan amplias zonas en la hoja de Sorbas y son mayoritarios en la hoja cartográfica de Vera, que incluye, entre otros gran parte de los términos de Cuevas de Almanzora, Vera y Albánchez, en la Sierra de los Filabres. Asimismo ocupan amplias áreas en el término de Tabemas.

Regosoles eútricos.- Se encuentran también muy repartidos por toda la provincia. Se desarrollan sobre esquistos cuarcíticos o no, micaesquistos grafitosos y filitas. Las pendientes en las que se presentan son generalmente suaves y los afloramientos rocosos y la pedregosidad es muy variable, de abundantes a prácticamente nulos.

Por el espesor de estos suelos y su textura gruesa, la reserva de agua utilizable es pequeña, lo que origina períodos de sequía muy prolongados.

El drenaje es bueno como corresponde a una textura gruesa, aunque en ocasiones está impedido en profundidad. Son suelos utilizados principalmente para la repoblación de pinos, pero existen zonas en las que prácticamente es un monocultivo de almendros; en ocasiones están colonizados por una vegetación de matorral subserial de porte medio a bajo.

Su perfil, muy simple, consiste en un horizonte superior de color gris más o menos oscuro, marrón o pardo amarillento, dependiendo del material del que procedan, a continuación del cual aparece la roca madre más o menos alterada.

El contenido en materia orgánica es bajo, oscila entre 1 y 3% y también es baja la cantidad de arcilla, lo que hace que la capacidad de cambio sea asimismo baja. El complejo de cambio está saturado en los suelos sobre micaesquistos grafitosos y sobre filitas y con un grado de saturación superior al 65% en los demás casos, siempre con el calcio como catión dominante, seguido del magnesio y cantidades muy pequeñas de sodio y potasio.

EL pH, en todos los casos varía de poco ácido, neutro y ligeramente alcalino. En general están totalmente decarbonatados.

Son suelos muy pobres con contenidos en nutrientes muy bajos.

2.1.7.- **Phaeozems**

Se trata de suelos altamente evolucionados que se presentan siempre sobre rocas silíceas, metagranitos y andesitas.

Presentan un horizonte móllico en superficie y se pueden diferenciar dos tipos principales: Phaeozems lúvicos, si debajo del móllico presentan un horizonte Árgico, y Phaeozems calcáricos, si presentan carbonatos entre los 20 y 50 cm.

En ambos casos una de las características de la zona en la que se sitúan es la amplia cobertura vegetal que presentan, llegando incluso al 100%. En cualquier caso, estos suelos no se presentan ocupando grandes superficies, sino en pequeñas áreas en donde destaca la presencia de importantes afloramientos rocosos.

La reserva de agua útil es de tipo intermedio, siendo el factor limitante de estos suelos las pendientes y los afloramientos rocosos ya indicados.

En el término de Abruca, los Phaeozems son háplicos ya que su perfil no está carbonatado, no poseen horizonte árgico y no presentan propiedades hidromórficas.

En la sierra de Gádor se desarrollan siempre sobre materiales calizos y a una altura superior a los 1.400 m.

No se cultivan porque, a pesar de sus buenas características generales (alto contenido en arcilla y materia orgánica, reserva de agua elevada etc.), presentan afloramientos rocosos que actúan como factor limitante.

A veces se sitúan en pendientes importantes, pero la vegetación, aunque matorral, presenta un gran recubrimiento, protegiéndolos de la erosión.

2.1.8.- **Gypsisoles**

Aparecen dos grandes áreas de estos suelos en las proximidades de Sorbas y en las proximidades de Carboneras. Desarrollados sobre margas, tienen como sustrato un depósito de yesos, presentan impregnaciones de este material en todo el perfil. En la hoja cartográfica de Tabemas aparecen en el cerro Yesón Alto, en Cerrillo Blanco y Cerros de la Cantera.

Son suelos profundos, 100 o 120 cm, poco pedregosos y con texturas de franco a franco-arenosas. El pH es alcalino y están imperfectamente drenados. Los

valores de agua útil son muy bajos y la vegetación escasa, caracterizada por un tomillar gípsico con comunidades propias gipsófitas almerienses.

2.1.9.- Calcisoles

Presentan una acumulación de carbonato cálcico dentro de los 125 cm superficiales. El horizonte superficial es ócrico y debajo suelen presentar un horizonte cámbico.

Están desarrollados sobre materiales cuaternarios bajo superficies llanas o casi llanas. Son fuertemente calcáreos y con pH cercano a 8; tienen valores de capacidad de cambio inferiores a 10 cmol(+)/Kg. Los valores de agua útil son muy bajos.

En Sorbas y Carboneras están dedicados al cultivo de almendros y cereales, pero con escasos rendimientos, y en muchos casos abandonados. Lo mismo ocurre en El Cabo de Gata y en El Pozo de los Frailes, donde se dedicaban al cultivo de cereales y actualmente están abandonados o se está imponiendo el cultivo forzado con la construcción de enarenados e invemaderos.

2.1.10.- Luvisoles

Luvisoles crómicos.- se presentan sobre diversos materiales tales como esquistos, calcoesquistos, cuarcitas, derrubios de micaesquistos, conglomerados, etc.

Estos suelos se sitúan a mitad de ladera, son pedregosos y por lo general exentos de afloramientos rocosos. El drenaje es de pobre a mediano y la erosión severa.

En otras ocasiones se desarrollan sobre materiales cuaternarios, conglomerados principalmente, en pendientes llanas o suavemente inclinadas. Así los podemos encontrar ocupando una amplia área en los términos de Camponuevo del Caudillo y Roquetas de Mar.

Por su textura arenosa, su capacidad de retención de agua es pequeña, por lo que son secos, lo que da lugar a un escaso desarrollo de la vegetación natural. No suelen estar cultivados, sólo en algunos sitios de almendros.

Presentan un epipedón ócrico en superficie, con textura variable y una estructura que varía de migajosa a bloques subangulares medianos. Bajo él existe un horizonte árgico, con textura franco-arcillo-arenosa, estructura en bloques subangulares de medianos a grandes o prismática media, con abundantes clayskin, arcilanes y ferriarcilanes producto de iluviación de la arcilla.

El análisis químico de estos suelos muestra un contenido de carbono orgánico de medio a bajo en el horizonte superficial que, generalmente, desciende a

la mitad en el seno del horizonte árgico, El pH es alcalino, se encuentran decarbonatados aunque en algunos casos existe una pequeña recarbonatación superficial.

El contenido en nutrientes es generalmente bajo, así como el valor de la capacidad de cambio, con el complejo de cambio a veces totalmente saturado en calcio, o dominado por el calcio sin llegar a saturarlo.

Luvisoles háplicos.- Son escasos en la provincia y sólo aparecen en lugares protegidos de la erosión.

Su perfil está formado por un epipedon en superficie, con estructura en bloques subangulares medianos, con un contenido bajo a medio en arcilla y materia orgánica, bajo el que se desarrolla un horizonte árgico con textura franco-arcillosa y estructura prismática media muy fuerte.

Se desarrollan sobre micaesquistos, cuarcitas y arcillas descalcificadas producto de la alteración de rocas carbonatadas, con un pH próximo a 7.

La capacidad de cambio es pequeña en el horizonte A y media en el árgico, por el brusco aumento del contenido en arcilla de este último. El catión dominante en todos los casos es el calcio, con menores cantidades de magnesio y muy pequeñas o nulas de sodio y potasio.

Los contenidos de agua útil se ven limitados por la profundidad del suelo.

2.1.11.- Cambisoles

Cambisoles cálcicos.- En la provincia se desarrollan, en la mayor parte de los casos, a partir de coluvios principalmente calizos y dolomíticos, y en menor proporción sobre coluvios esquistosos y cuarcíticos. También a veces sobre materiales *in situ* de mármoles cipolínicos. Generalmente se encuentran situados en posiciones fisiográficas de ladera, y con menor frecuencia en terrenos llanos.

La pedregosidad de estos suelos es variable y condiciona su uso: cultivos de almendros cereales y hortalizas, matorral heliófilo o repoblaciones de pinos.

Son suelos moderadamente profundos, de textura franca y que, en general, tienen un drenaje moderadamente bueno, con una capacidad de retención de agua no muy alta.

El horizonte A tiene unos 20 cm de espesor, de color pardo, con estructura en bloques subangulares de finos a gruesos; bajo él aparece un horizonte Cámbico cuyo color es rojo amarillento o pardo rojizo, con estructura en bloques subangulares medianos; debajo aparece un horizonte cálcico.

El contenido en materia orgánica es medio y no desciende con la profundidad. El grado de descomposición de esta materia orgánica es alto, lo que se refleja por la relación C/N cercana a 10.

El complejo de cambio está siempre saturado en calcio. El pH de estos suelos es francamente alcalino y el contenido en carbonatos aumenta en profundidad.

En ocasiones las actividades humanas han favorecido el desarrollo y protegido estos suelos, con abancalamientos y con riegos que, al aportar mayor humedad, fuerza la alteración.

Cambisoles eútricos.- Desarrollados sobre posiciones topográficas muy diversas, desde terrenos llanos a escarpados, y también a alturas distintas, se incluyen en este grupo por presentar un horizonte ócrico en superficie y un horizonte cámbico en subsuperficie no ser calcáreos y presentar un grado de saturación superior al 50%.

El material de origen más común es micasquistos que son de composición muy variada, grafitosos, feldespáticos, con distena, etc., y también sobre cuarcitas, sobre todo cuando están mezcladas con micaesquistos.

La pedregosidad es muy variable, así como los afloramientos rocosos, de manera que en algunos puntos no existen y en otros son extraordinariamente abundantes.

La textura es generalmente franco-arenosa en el horizonte A y franca en el Bw, siendo la estructura migajosa fina en superficie y pasa a bloques subangulares e incluso angulares en el horizonte B.

Los contenidos en materia orgánica, nitrógeno, fósforo y potasio son en general altos, la capacidad de cambio es media y el grado de saturación supera el 60%. El pH está comprendido entre 6 y 7.

En los términos de Sorbas y Carboneras alternan zonas de estos suelos dedicados a distintos tipos de cultivos, olivar, almendros, cebada, garbanzos, con otras abandonadas debido al escaso rendimiento de los mismos.

2.2. SUELOS DE LA PROVINCIA DE CÁDIZ. TIPOS PRINCIPALES Y CARACTERÍSTICAS DE LOS MISMOS

En la provincia de Cádiz pueden distinguir una serie de regiones naturales que, si bien no separadas entre sí por ningún accidente geográfico, son diferentes por su geología, clima, suelos, vegetación, etc. Estas regiones o comarcas naturales son: La Serranía de Grazalema, Las Sierras Subbéticas del Norte, las Sierras y Colinas del Campo de Gibraltar, La Campiña y las Costas.

Para estudiar los suelos de esta provincia la dividiremos en estas regiones naturales.

2.2.1. Suelos de la Serranía de Grazalema

Los suelos de la Serranía de Grazalema son en general, de escaso desarrollo, ocupan siempre áreas pequeñas y constituyen con frecuencia formaciones edáficas aisladas. Ello es debido al accidentado relieve de la región que dificulta la formación del suelo y la mayoría de las veces, promueve su erosión. Así, los suelos más abundantes en esta comarca son Leptosoles líticos.

Existen también Luvisoles relictos rellenando huecos y hendiduras de rocas, Regosoles y Cambisoles sobre calizas, areniscas silíceas y materiales triásicos. Todos ellos muestran como carácter general más acusado, el constituir formaciones aisladas y pedregosas.

Los suelos de esta región dependen, además de la vegetación y el microclima, sobre todo de la altitud, la topografía y el substrato geológico. Los principales suelos son:

Leptosoles líticos, réndricos y úmbricos.
Luvisoles cálcicos.
Regosoles calcáricos.
Cambisoles calcáricos, gléicos y eútricos.

2.2.1.1.- *Leptosoles*

En Grazalema aparecen distintos suelos sobre pendientes acusadas que alcanzan poco desarrollo y cuyo material orgánico e inorgánico está poco descompuesto. Los distintos tipos de suelos dentro de este grupo principal se establecen en función del grado de desarrollo que estará determinado, la mayor parte de las veces, por la posición fisiográfica y la naturaleza del material de partida.

En general, los más abundantes, se sitúan en las zonas de pendientes más fuertes, en los lugares más escarpados desprovistos de vegetación arbórea y herbácea de las sierras jurásicas de Ubrique, del Cailloy del Endrinar, y en las

sierras liásicas del Pinar, El Montón, Las Cumbres, Monte Quemado, Monte Prieto, etc. Menos frecuente es sobre areniscas silíceas y otras rocas.

Leptosoles líticos.- Presentan estos suelos un horizonte A de humus muy poco descompuesto y escaso espesor, menor de 10 cm. El material de partida puede ser calizo o roca ácida. Este material de partida determina el grado de saturación en bases, si el material es calizo el suelo está saturado y el calcio es el catión dominante, sobre materiales ácidos el suelo está desaturado.

Leptosoles réndricos.- Ocupan áreas aisladas de extensiones reducidas.

Presentan un horizonte A de color oscuro, mezclado con el material inorgánico, caliza fina y arcilla, por la acción de la microfauna del suelo. Su pH es alcalino. Suele tener poca reserva de agua, por lo que es un suelo seco en verano, ya que suele ser poco profundo.

La vegetación sobre estos suelos es de matorral, con esparto, etc.

Leptosoles úmbricos.- En estos suelos el horizonte A contiene humus de color gris oscuro, suelto, permeable, con bastantes raíces y de reacción ácida, con un grado de saturación en bases inferior al 50%, lo que determina su clasificación como Úmbrico en lugar de Móllico.

2.2.1.2.- *Regosoles*

Se sitúan en los valles y zonas más bajas sobre calizas coluviales. Ocupan pequeños extensiones asociadas siempre al mismo material y al mismo origen coluvial.

Regosoles calcáricos.- Tienen color pardo o pardo rojizo, y en la capa arable muestran textura limosa y estructura grumosa. Son permeables y de drenaje medio o bueno.

En general son suelos de pH ligeramente alcalino que contienen cantidades aceptables de materia orgánica y de carbonato cálcico.

Su uso se ve afectado por su pedregosidad y la pequeña extensión que ocupan.

2.2.1.3.- *Luvisoles*

Son suelos sometidos a intensa erosión por lo que, la mayor parte de las veces, en superficie aparece el horizonte Bt de color rojo vivo y de estructura prismática. A veces se sitúan rellenando huecos sobre calizas duras. Son pobres en humus y están descalcificados.

Se encuentran en áreas aisladas entre Ubrique y Benaocaz y entre Zahara y Grazalema.

Luvisoles cálcicos.- En esta comarca este tipo de suelos nunca ocupa un área extensa como cubierta cerrada, sino que aparece rellenando depresiones del relieve, hendiduras, alveolos de rocas, etc., en típicos paisajes de Karst o Torcales. Todo esto unido a su pedregosidad y lo accidentado del terreno los convierte en suelos improductivos.

El perfil presenta normalmente un horizonte A poco profundo, de color pardo a pardo rojizo, de textura limosa y estructura grumosa; es friable, de buena permeabilidad, no calizo o con caliza secundaria. El horizonte Bt es de color rojo, de textura arcillosa, estructura compacta, permeable y no calizo. El horizonte C es una caliza jurásica dura, de color grisáceo, típicamente erosionada.

El suelo contiene por lo general poca materia orgánica, es de pH ligeramente alcalino y, aunque está descalcificado, muestra buena saturación en bases.

Las principales dificultades para su aprovechamiento radican en la topografía sumamente accidentada del terreno, en la escasa profundidad del suelo, en su carácter pedregoso y en la falta de continuidad con que se presentan.

2.2.1.4.- *Cambisoles*

Se desarrollan sobre dos tipos de materiales que determinan sus características: margas pizarreñas y calizas margosas y sobre areniscas silíceas.

Sobre calizas ocupan áreas poco extensas. Se encuentran en las lomas comprendidas entre Benaocaz y Ubrique, en la Manga de Villaluenga del Rosario y en terrenos que desde este punto se extienden a la pequeña sierra de Libar, Grazalema y hasta el límite provincial con Málaga. También se presentan en las proximidades de El Bosque y en el borde NO de la Serranía.

Sobre areniscas silíceas se encuentran principalmente al este de Grazalema, en los bordes de las sierras, entre Piedra Alta, Los Brezales y Las Cumbres. Entre El Bosque y Benaocaz existe una zona de menor extensión que se prolonga luego por la estrecha y alargada depresión del Tavizna.

Cambisoles calcáricos.- presentan un horizonte A de profundidad variable de 5 a 30 cm, de color pardo oscuro a pardo rojizo, textura limo-arenosa, estructura grumosa y calizo. El horizonte Bw es pardo rojizo, de textura limosa, estructura en bloques subangulares, permable y calizo. En ocasiones existe un horizonte de transición, BC, más rico en caliza suelta y meteorizada que los anteriores. El horizonte C es la marga que se encuentra a profundidad variable, entre 40 y 80 cm.

Son suelos de pH ligeramente alcalino que contienen cantidades aceptables de materia orgánica y de carbonato cálcico.

Algunos están cultivados, pero debido a su pedregosidad, a la pequeña extensión que estos suelos ocupan en la Serranía y a las dificultades de comunicación, sostienen una agricultura muy pobre. Existen cultivos de cereales y zonas dedicadas a pastos.

Cambisoles eútricos.- Desarrollados sobre areniscas, alcanzan su máxima representación en la provincia y tienen el mayor interés en la región de las Sierras del Campo de Gibraltar, la comarca del dominio de las areniscas oligocenas del Algibe, donde estos suelos neutros, o ligeramente ácidos, serán considerados con más detalle.

Cambisoles gléicos.- Hacia el NE de Villaluenga del Rosario el suelo muestra un gran desarrollo. Las condiciones climáticas húmedas y lluviosas, la topografía no muy accidentada del terreno y la vegetación natural de dehesas y prados no cultivados, así como situaciones favorables de microclima, han determinado la formación de Cambisoles con pseudogley. Este suelo muestra además un horizonte Bw de color ocre o pardo rojizo, algo enriquecido en arcilla y óxidos de hierro.

La capa superficial, de unos 20 cm de espesor, con restos vegetales bien humificados, estructura grumosa y color pardo oscuro. El horizonte Bw es de color ocre, areno-limosos y algo compacto.

El horizonte Bwg es muy profundo, areno-limoso, compacto y de color gris verdoso, con manchas de color rojo intenso y pardas de hidróxidos de hierro.

La roca madre es arenisca silíceas, de la que existen trozos o cantos más o menos descompuestos en toda la masa del suelo.

2.2.2.- Suelos de la Región Subbética

Los suelos más característicos de esta compleja región corresponden a diversos tipos desarrollados sobre margas, yesos, calizas y sedimentos del Triás con núcleos de calizas mesozoicas, estructura típica de la región.

Los suelos más representativos de la región son Regosoles desarrollados sobre margas, aunque también aparecen otros suelos que dominan en otras comarcas, como Cambisoles cálcicos y eútricos, Fluvisoles, Leptosoles líticos y réndricos y Luvisoles, cuyas características veremos a continuación.

2.2.2.1.- *Leptosoles*

Desarrollados sobre calizas jurásicas rodeados de terrenos triásicos y Cretácicos. También existen calizas miocénicas rodeadas de sedimentos terciarios.

También Leptosoles, pero de diferentes características, se desarrollan sobre areniscas calizas y calizas más duras, margas y margas arenosas.

Leptosoles líticos.- Sobre calizas jurásicas fundamentalmente, se encuentran en las sierras de la Nava, de Lijar en Algodonales, en las de Santa Lucía y del Pajarete de Villamartín; en las de la Arrayanosa, de la Sal, de las Cabras, del Valle y Dos Hermanas, en Jerez de la Frontera; y zonas más pequeñas en Sierra Molina, Peña Arpada, etc.

Sobre calizas miocénicas se encuentran en la sierra de Aznar y Cabeza Hortales, en Arcos de la Frontera; en la Loma de la Cordillera, en Torre Alháquime, etc.

Son suelos esqueléticos, poco profundos, pedregosos, en topografías accidentadas y con escasa vegetación.

No tienen interés agrícola y su interés forestal se ve muy limitado por la topografía accidentada del terreno, por la escasa potencia del suelo, su sequedad, pobreza en elementos minerales, etc.

Leptosoles réndricos.- Ocupan zonas de pequeñas lomas, colinas y cerros, en general de topografía no muy accidentada. Se encuentran principalmente en los términos de Torre Alháquime, Alcalá del Valle, Setenil, Olvera, Algodonales, Prado del Rey y Villamartín.

Presentan un perfil tipo AC, de color pardo gris o pardo claro, con elevada proporción de carbonato cálcico, pH ligeramente alcalino, y contenido medio en materia orgánica. Presentan por lo general textura limosa, a veces claramente arenosa, y la estructura suele ser en superficie grumosa.

En muchas ocasiones están cultivados de cereales y olivar, a veces remolacha, algodón y otros.

2.2.2.2.- *Fluvisoles*

Suelos de color pardo a pardo rojizo, textura limosa, estructura granular, algo sueltos en superficie y más compactos en profundidad. Presentan carbonato cálcico en profundidad y a veces son pedregosos.

Se encuentran en algunos lugares de las márgenes del río Guadalete y de sus afluentes Guadalpocún, Río del Bosque, Tavizna, Río de Ubrique, Majaceite, y otros menos importantes (arroyo Bermejo, Salado, etc.).

Fluvisoles calcáricos.- no ocupan áreas extensas en esta comarca porque la topografía accidentada de la región, la velocidad de las aguas y el estrecho cauce de los ríos, no permite la formación de amplias zonas de suelos transportados, que sólo se encuentran en el curso medio y bajo de los ríos importantes.

En la vega del Guadalporcún los aportes procedentes de margas terciarias, proporcionan a estos suelos aluviales algunas propiedades distintas. Así los Fluvisoles de Torre Alháquime son profundos, calizos, limo-arcillosos y de color pardo oscuro, a veces casi negro, porque el material de partida en condiciones de hidromorfismo, ennegrece paulatinamente.

Están dedicados a distintos cultivos hortícolas, frutales, olivar, trigo, cebada, maíz, cereales, algodón, etc.

2.2.2.3.- *Regosoles*

Suelos de color pardo-grisáceo, pardo-rojizo, rojizo y abigarrado; de textura variable, estructura granular, algo plásticos cuando húmedos, pero duros y agrietados cuando secos. Son pobres en humus y contienen cantidades variables de carbonato cálcico.

En esta región están desarrollados sobre margas del keuper, cuyas propiedades y composición comunican a los suelos.

Ocupan gran parte de la zona NE de la provincia, extendiéndose por los términos de Olvera, Algodonales, El Gastor, Puerto Serrano y Villamartín. Se encuentran también, al lado de otros suelos diferentes, en los términos de Prado del Rey, El Bosque, Ubrique, Algar y Alcalá de los Gazules. Finalmente existen otras zonas más pequeñas en el norte de la provincia, en los términos de Jerez de la Frontera y Espera. Ocupan parte de la zona central de la provincia, en la confluencia de los términos de Jerez de la Frontera, Puerto Real, Chiclana de la Frontera, Medina Sidonia y Patema de la Rivera. Extensiones más pequeñas, ya comentadas, se encuentran en la Serranía de Grazalema.

Regosoles gypsicos.- muchos de ellos están dedicados al cultivo del olivar, otros a monte bajo y pobres en pastos sobre los que viven ganado caprino.

Estos suelos presentan en superficie un horizonte Ap de estructura grumosa y textura limosa. Por ocupar ciertas zonas de pendiente, poseen drenaje externo bueno, pero el drenaje interno es malo por el horizonte C más denso y arcilloso que el horizonte superficial.

El horizonte C es la marga, con estructura granular-prismática y textura limosa o limo-arcillosa. En ocasiones está enriquecida secundariamente en carbonato cálcico.

Son suelos de pH alcalinos, con cantidades de bajas a medias de materia orgánica. Como todos los suelos formados en materiales ricos en yesos, muestran un cierto contenido en sales solubles que no llega a afectar apreciablemente a su utilización para el cultivo del olivar.

En la zona norte, dentro de la región subbética, alternando con los suelos dedicados al olivar, existen también suelos de margas abigarradas dedicados al cultivo de cereales y leguminosas.

Estos suelos ocupan áreas más bajas y menos accidentadas que los anteriores, pero en lo esencial tienen características similares a los ya descritos.

Cuando se sitúan en montañas y sierras, por la topografía más accidentada del terreno, su escasa profundidad y su carácter pedregoso, el uso se limita a pastos pobres.

Estos suelos ocupan áreas pequeñas en Algar y El Gastor, y zonas mayores en Torre Alháquime, Olvera, Algodonales y Alcalá de los Gazules. Son pobres en materia orgánica y con cierto contenido en sales solubles, en especial sulfatos.

Muestran un grado de erosión muy elevado y presentan con frecuencia surcos, cárcavas, taludes, etc.

Regosoles calcáricos.- Desarrollados sobre sedimentos o margas del Eoceno y Mioceno bético, presentan colores pardo amarillentos o pardo gris oliva, textura arcillosa, son calizos y pobres en humus.

Son muy poco permeables, plásticos y difíciles de trabajar.

Se encuentran principalmente en los términos de Setenil, Torre Alháquime, Olvera y Algodonales. También están presentes al sur de la sierra de la Sal, en el término de Jerez de la Frontera.

Se sitúan, en general, en colinas redondeadas de pequeñas alturas, así como terrenos llanos y valles.

Los suelos margosos del sur de la sierra de la Sal son pedregosos por el arrastre mecánico de calizas jurásicas. Otras veces el carácter pedregoso se debe a la presencia de bancos de calizas tabulares del Eoceno entre las margas.

Se cultiva en ellos cereales, algodón, leguminosas y olivar; en las áreas pedregosas, pastos.

2.2.2.4.- *Luvisoles*

Suelos de color rojo o pardo rojizo, pobres en humus.

En esta región se encuentran principalmente en el término de Setenil, donde son poco profundos debido a la erosión.

También aparecen pequeñas áreas en la sierra de Aznar y al pie de las sierras de Dos Hermanas y de la Sal.

Están dedicados a pastos, cereales y dehesas.

En las lomas de la Sierra del Pajarete pueden apreciarse Luvisoles relictos con un horizonte superior poco profundo, de color rojo oscuro, estructura grumosa, textura limosa, suelto y no calizo. A este horizonte sucede otro que es también de textura limosa pero de color rojo vivo, con cútanos en los agregados, y exento de calcio.

Son formaciones aisladas de relleno que tienen un escaso valor agrícola. Están cubiertos por monte bajo.

2.2.2.5.- *Cambisoles*

Ocupan poca extensión en la región subbética. Se encuentran entre el río Corbones en el límite provincial con Málaga y el Guadalete al sur de Algodonales.

Existe otra zona en Cabeza Hortales, en la confluencia de los términos de Arcos de la Frontera, Prado del Rey y El Bosque.

Cambisoles eútricos.- Tienen colores pardo amarillento o pardo claro, de textura areno- limosa y estructura granular. Son pobres en materia orgánica, menos del 2%, y muestran a veces reacción ligeramente alcalina por encontrarse en contacto con suelos calizos. Se sitúan en topografías inclinadas, son poco profundos en general y con cierto carácter pedregoso.

Se dedican principalmente al olivar, algunos a cereales y leguminosas y existen extensiones más pequeñas de dehesa.

Cambisoles calcáricos.- En la zona próxima a las sierras del Valle, de la Sal y de las Cabras existen Cambisoles que tienen rasgos distintos según la posición fisiográfica que ocupan. Así, en áreas más accidentadas, son pedregosos y con horizontes de humus bien desarrollados. En lugares menos accidentados el suelo es más o menos pedregoso, no presentan horizonte de humus definido y están dedicados al cultivo de olivar. Por último, en lugares de poca pendiente, el suelo es más profundo, menos pedregoso y se dedica a cultivos diversos.

Al norte de la sierra de Arrayanosa existen Cambisoles sobre margas y calizas del Eoceno. En esta zona están dedicados a monte bajo.

2.2.3. Suelos de la Región de Sierras y Colinas del Campo de Gibraltar

A esta región la caracterizan dos tipos fundamentales de suelos: Las Cambisoles eútricos sobre areniscas silíceas del Algebe y los Regosoles calcáreos sobre sedimentos calizos del Eoceno.

Existen además en esta región Fluvisoles, Luvisoles y Cambisoles calcáricos.

2.2.3.1.- *Fluvisoles*

Suelos de las márgenes y terrazas aluviales de los ríos, constituidos por sedimentos jóvenes poco transformados. El color, casi uniforme en todo el perfil es pardo, pardo gris, pardo oscuro o pardo rojizo. La textura suele ser limosa, limo-arcillosa o limo-arenosa. La estructura es en superficie grumosa, suelta y está muy influida por las labores; en profundidad es más compacta y normalmente poco desarrollada.

En algunos casos pueden distinguirse varios horizontes A enterrados así como cierta estructura laminar. En suelos de terrazas antiguas se observa a veces la formación de horizontes B.

Son suelos de pH ligeramente alcalino, con contenido de carbonato uniforme en todo el perfil y buena permeabilidad. Suelen mostrar buena capacidad de retención de agua, mantienen humedad en superficie y son siempre húmedos y frescos en el subsuelo.

La mayor parte de los Fluvisoles son eútricos y se encuentran en las vegas de los ríos Guadiaro, Hozgarganta, Guadarranque, Palmones, Río del valle, Almodóvar, Celemín, Barbate y otros menos importantes.

Suelen estar cultivados, siendo los cultivos más importantes algodón, trigo, cítricos, etc.

2.2.3.2.- *Vertisoles*

Son prácticamente los únicos suelos que ocupan las colinas del Campo de Gibraltar. Se extienden por parte de los términos de Jimena de la Frontera, Castellar de la Frontera, San Roque, Los Barrios, Algeciras, Tarifa, Vejer de la Frontera, Medina Sidonia y Alcalá de los Gazules.

En toda la zona presenta escasa variabilidad solo ligeras modificaciones en granulometría y pedregosidad, o en propiedades determinadas por las circunstancias topográficas que dan lugar a pseudogleyización, encharcamientos, etc.

Vertisoles cálcicos.- Los suelos más frecuentes en la comarca presentan una textura arcillo-limosa y están formados sobre arcillas y margas ricas en elementos finos. Son profundos, de estructura algo grumosa en superficie, pero muy compacta en el resto del perfil, que es muy pesado, casi impermeable, y de drenaje difícil. Son calizos pero no contienen una elevada cantidad de calcio libre; el pH es alcalino y el

contenido en materia orgánica aceptable, ya que muchos de estos suelos están dedicados a pastos.

Textura algo menos pesada poseen algunos suelos de Algeciras y San Roque, formados sobre sedimentos limosos o que se encuentran próximos a terrenos del Plioceno. En este caso aparecen margas con areniscas muy finas, poco coherentes, incluso algo sueltas, que mejoran mucho la textura del suelo. El perfil es de estructura grumosa en superficie, de color pardo amarillento, y se hace más claro y más compacto en profundidad donde a veces muestra estructura prismática. La permeabilidad es pequeña y el drenaje malo. El suelo es profundo y se dedica preferentemente a cereales.

Por último, existen extensas zonas de suelos margosos pedregosos, circunstancia que se debe por una parte a la existencia de bancos de caliza tabulares alternando con las arcillas, y por otra a arrastres pedregosos de calizas o de areniscas silíceas procedentes de terrenos colindantes.

2.2.3.3.- *Gleysols*

Ocupan importantes áreas estos suelos que presentan un horizonte de pseudogley. Se encuentran principalmente en los términos de Tarifa, Vejer de la Frontera y en el de Medina Sidonia en las proximidades de la Laguna de la Janda.

Gleysols cálcicos.- Son suelos arcillo-limosos, de estructura granular en la capa superficial, y compacta e incluso prismática compacta en profundidad. Por su situación en zonas bajas y en valles abiertos, y por su impermeabilidad y mal drenaje, predominan en todo el perfil condiciones reductoras muy marcadas, por lo que existe solubilización de hierro al estado ferroso que con el cambio estacional del nivel freático determina la separación de óxidos e hidróxidos de este elemento, característica de los suelos gley y pseudogley. Son suelos que permanecen encharcados durante varios meses al año.

No son en general cultivables; algunas áreas se dedican a pastos y dehesas mientras otras permiten diversos cultivos.

2.2.3.4.- *Luvissols*

Se encuentran en el sur de la región, principalmente en los términos de San Roque y Castellar de la Frontera. También existe un área pequeña en Algeciras.

En ellos existen dehesas de alcomques, matorral y pastos.

Luvissols crómicos.- presentan normalmente un horizonte A de color rojizo oscuro y estructura grumosa. A continuación se encuentra el horizonte Bt también de color rojo algo compacto, débilmente calizo o no calizo. Finalmente el horizonte C está formado por areniscas calizas blanco amarillentas, más o menos alteradas.

Ocupan áreas llanas y relativamente elevadas, ya que en las pendientes, muy desforestadas, la erosión los ha eliminado.

Luvisoles gléicos.- Aparecen en algunas zonas del término de San Roque (Los Chaparrales, Pinar del Rey, Cerro del Moral, etc.), el perfil es profundo y muestra lavado de carbonatos. El horizonte g de pseudogley aparece a partir de algo menos de un metro, de color abigarrado, textura areno-arcillosa, estructura poliédrica algo compacta y profundidad variable.

2.2.3.5.- *Cambisoles*

Cambisoles eútricos.- Ocupan gran parte de la depresión Barbate-Majaceite. Se extienden por los términos de Ubrique, Jerez de la Frontera, Alcalá de los Gazules, Jimena de la Frontera, Castellar de la Frontera, Medina Sidonia, Los Barrios, Tarifa, Vejer de la Frontera, Algeciras y San Roque.

Su área coincide prácticamente con la zona formada por las areniscas silíceas llamadas del Algibe, en las que los suelos se encuentran en equilibrio climático y de vegetación sobre dicho material sedimentario.

El perfil tipo presenta un horizonte A de 20 a 25 cm de espesor, de color pardo oscuro; es suelto, permeable y contiene trozos de arenisca en mayor o menor grado de descomposición. El horizonte Bw presenta color pardo amarillento a ocre rojizo, es areno-limoso, de estructura poliédrica y más compacto que el anterior; posee buena aireación, es permeable y contiene trozos de roca más o menos alterados. Finalmente, el horizonte C es la arenisca silícea de color gris claro, con vetas amarillo-rojizas de óxidos de hierro, coherente y dura.

Sobre estos suelos existen dehesas de alcornoques y encinas; y monte bajo con acebuches y prados. En consecuencia la región es fundamentalmente ganadera.

Cambisoles gléicos.- Son relativamente frecuentes en esta región los perfiles con pseudogley análogos a los descritos en la Serranía de Grazalema. En muchos lugares pueden apreciarse asimismo restos de horizontes de pseudogley marmorizados puestos al descubierto por erosión del suelo primitivo.

Cambisoles calcáricos.- Existen pequeñas áreas de este tipo de suelos por toda la región como las situadas en las proximidades de Tarifa, hacia Algeciras.

Se sitúan sobre calizas tabulares del Eoceno, en algunos parajes en los que esta roca forma bancos con inclinación algo pronunciada, que ocupa las partes más altas y accidentadas de algunas colinas.

Tienen una profundidad media y se encuentran ocupados por monte bajo.

2.2.4 Suelos de la Campiña

Esta región es muy compleja y en ella abunda gran cantidad de suelos, pero cabe destacar por su abundancia e importancias siguientes: Leptosoles réndricos, Fluvisoles calcáricos y sálicos, Regosoles, Cambisoles, Arenosoles, Gleysoles, Solonchaks, Vertisoles y Luvisoles.

Todos estos suelos ocupan las vegas del Guadalete y de sus afluentes, los llanos arenosos, las colinas de tierra albariza y las partes llanas y bajas de la campiña.

La campiña es la región de los principales cultivos de algodón, remolacha, trigo, maíz y vid. Poseen además frutales, huerta, olivar, etc.

A continuación se describen los suelos mencionados.

2.2.4.1.- *Leptosoles*

En la campiña existen áreas, en general pequeñas, de Leptosoles líticos sobre calizas. Se encuentran en los términos de Espera, Bomos, Jerez de la Frontera, etc.

Muy típicos de la campiña son los Leptosoles réndricos, la representación más importante se encuentra en el NO de la provincia, en el llamado Rincón de Jerez, ocupando parte de los términos de Trebujena, Sanlúcar de Barrameda, Rota, Puerto de Santamaria y Jerez de la Frontera.

Otra zona importante se encuentra en los términos de Arcos de la Frontera, Espera, Bornos y Villamartín; y áreas más pequeñas en Puerto Real, Chiclana, Medina Sidonia y Patema de la Rivera.

Leptosoles líticos.- La zona de Leptosoles líticos de Espera no tiene más importancia que la de constituir el área rocosa sobre cuyas laderas se asienta esta población. La de Bornos es una franja alargada en dirección norte-sur que se encuentra al sur de la confluencia de los términos de Espera y Bomos con el de Arcos de la Frontera. En ambas zonas las rocas son calizas del Mioceno.

El área de Jerez de la Frontera se encuentra al este del cerro Gibalbín y el material original son calizas jurásicas.

Leptosoles réndricos.- Son suelos de color gris oscuro, muy calizos, de estructura grumosa y textura limo-arcillosa o limo-arenosa. Tienen perfil AC y están formados sobre sedimentos que pueden ser margas, margas arenosas, areniscas calizas y calizas más duras.

Los suelos calizos de la Campiña se encuentran cultivados desde muy antiguo, por lo que han perdido algunos de sus caracteres, sin embargo, en situaciones especiales se puede encontrar el suelo con vegetación natural que se

caracteriza por presentar un color muy oscuro, casi negro en las partes bajas, y un espesor variable, que puede alcanzar con facilidad los 40-50 cm. Se sitúa sobre un material rico en cal, con gran proporción de limo y arcilla fácilmente deleznable y buen poder de retención de agua.

La tala del bosque natural, el desmonte, las labores y el cultivo han modificado el suelo primitivo. Ahora es de color más claro en superficie, por estar el horizonte A y C muy mezclado, de textura limo-arcillosa y estructura migajosa.

Estos suelos ocupan terrenos formados por un conjunto de pequeñas colinas típicas del terciario bético y se sitúan en las laderas de las mismas mientras que en las partes más altas el suelo es más claro, menos profundo y la caliza se encuentra muchas veces al descubierto.

En los lugares más altos se cultiva vid y olivar, mientras que en los suelos más oscuros, más arcillosos de las laderas, se cultivan trigo, cebada, remolacha, maíz, etc.

Se pueden encontrar en muchos lugares, por ejemplo en Montegil, El Cuadrado, Los Monos, El Barroso, Los Beatos, etc.

En ocasiones el material subyacente es más arenoso, por lo general una arenisca caliza poco coherente se forma un suelo más suelto, menos húmedo, de color gris menos oscuro. Se forman sobre areniscas calizas del Plioceno o del Mioceno y ocupan por lo general terrenos algo elevados, sobre colinas calizas, en las que pueden apreciarse bancos de areniscas.

Pueden observarse este tipo de suelos en las proximidades de la Cañada de Albadajejo, en la salida de Sanlúcar hacia Rota en los lugares de Charruado y Munive, en Rota, Puerto de Santa María, etc. Con frecuencia estos suelos se dedican a cultivos de frutales, olivar, cereales, etc.

Sobre caliza más pura, más coherente o dura, el suelo es menos profundo, más pedregoso, más seco y polvoriento. Son suelos muy similares a los anteriores, pero ocupan lugares más altos, más erosionados, son algo pedregosas y de menor contenido en arcilla.

Suelos como estos existen al sur de la Laguna de los Tollos, en la cañada de Bornos, en Espera, y en el Canchal, La Granja y otros lugares de Patema de Rivera. Se emplean en cultivos de cereales, olivar y vid; o bien de algodón y maíz en áreas más bajas.

2.2.4.2.- *Vertisoles*

Suelos calizos de perfil AC, de color gris muy oscuro, casi negro en estado húmedo. Son suelos de cultivo que presentan un horizonte Ap de unos 40 cm, de

estructura granular y textura limo-arcillosa. Debajo de esta capa arable se encuentra otra muy profunda, de color más oscuro, textura arcillo-limosa, estructura compacta con agrietamiento columnar. El material original es una marga, arcilla o sedimento arcilloso calizo.

Son suelos pesados, difíciles de trabajar, de permeabilidad baja y drenaje malo; húmedos, plásticos y con slickensides. Ocupan zonas de topografía llana y baja, y muestran fenómenos de gleyzación en profundidad.

La zona más extensa de Vertisoles se encuentra en el NO de la provincia, entre Jerez de la Frontera, Sanlúcar de Barrameda, Chipiona, Rota y el Puerto de Santa María. Existen además en Trebujena, Arcos de la Frontera, Bornos, Villamartín, Puerto Real, Chiclana de la Frontera, Medina Sidonia, etc.

Aparecen también en las partes bajas de lugares con suelos calizos pero en extensiones muy pequeñas.

Vertisoles cálcicos.- Son abundantes en los llanos de Guerra, en el término de Puerto Real. La textura es limo-arcillosa, la estructura grumosa en superficie y más compacta en profundidad. La permeabilidad es media o buena porque el subsuelo muestra un enriquecimiento en carbonatos en forma de concreciones que lo hacen más suelto y poroso.

Vertisoles eútricos.- De textura algo más arenosa, como las situadas próximas a Sanlúcar, Chipiona y Rota, estos suelos son de estructura grumosa. Con la profundidad se hacen más pesados y compactos, por lo que en el subsuelo la permeabilidad y el drenaje son más deficientes.

2.2.4.3.- *Fluvisoles*

Se encuentran situados principalmente en las márgenes y proximidades del Río Guadalete y de sus afluentes. Otras veces menos importantes son las del salado de Chiclana, Salado de Conil y afluentes del Barbate en su margen derecha.

Los suelos de la vega del río Guadalete y de sus afluentes determinan una franja de terrenos aluviales, estrecha pero casi ininterrumpida, que cruza la campiña en dirección NE a SO y otras varias, más pequeñas, que corresponden a los ríos Alberite, Serracín, Majaceite, etc., afluentes del río Guadalete en su margen izquierda y a las de Salado de Espera, Cuadrejón, del Chivo, etc., afluentes en la margen derecha.

Fluvisoles calcáricos.- En general son suelos de reacción neutra o ligeramente alcalina, con valores de pH próximos a 7,5, alrededor del 2% de materia orgánica y entre un 15 y un 20% de carbonato cálcico. Son profundos, de textura limosa y de estructura grumosa en superficie y más compacta en profundidad. Tienen

permeabilidad buena o media y drenaje medio. Están dedicados a cultivos diversos: algodón, maíz, remolacha, trigo, naranjos, etc.

Fluvisoles sálicos.- Se encuentran en el término del Puerto de Santa María y Puerto Real y corresponde a la zona de marismas del estuario aluvial del río.

Los suelos son de color pardo rojizo a pardo oscuro, textura arcillosa o arcillo-limosa, estructura grumosa, en superficie, y prismática o compacta en profundidad. Poseen mala permeabilidad y mal drenaje. El pH es del orden de 7,7 pero en algunas áreas alcanza valores superiores a 8, el contenido en materia orgánica está cercano al 2%, y el de carbonato cálcico oscila entre el 15 y el 20%. Poseen contenidos variables de sales solubles que, junto a la escasa permeabilidad, mal drenaje, poca aireación, etc., limitan en gran medida el uso de estos suelos.

2.2.4.4.- *Solonchaks*

Son suelos de color pardo, pardo-gris o pardo rojizo; textura arcillosa o arcillo-limosa; estructura grumosa o laminar en superficie, y compacta o prismática en profundidad. Son profundos, de drenaje y permeabilidad malos y contienen sales solubles, en especial cloruros y sulfatos. Ocupan zonas de marisma en terrenos aluviales bajos.

La zona más importante se encuentra en la desembocadura del río Guadalquivir, en Trebujena y Sanlúcar de Barrameda. Otra zona de interés es la del estuario aluvial o valle bajo del Guadalete y río San Pedro, en Puerto de Santa María y Puerto Real. Existen también pequeñas áreas ocupando las márgenes de diversos arroyos salados que atraviesan o provienen de terrenos yesosos del triás.

Solonchaks cálcicos.- El horizonte A suele ser grumoso o tiene estructura hojosa laminar muy definida. En húmedo es denso, compacto e impermeable. Muestra en seco eflorescencias salinas y superficies agrietadas; es calizo, con pH próximo 8, y contenido medio o escaso de materia orgánica.

El horizonte B tiene textura arcillosa, estructura densa y compacta, y es en general, plástico y poco permeable. Es calizo y no tiene concreciones de carbonatos.

El suelo es de gran espesor, pero las malas propiedades químicas y físicas derivadas de su salinidad dificultan su uso. La recuperación debe basarse en facilitar la desecación y el drenaje con obras de saneamiento.

Estos suelos se han dedicado tradicionalmente a pastos para el mantenimiento de ganado vacuno y caballar.

2.2.4.5.- *Arenosoles*

Suelos formados sobre sedimentos arenosos. Suelen mostrar en superficie color pardo amarillento o pardo rojizo, textura arenosa y estructura grumosa o de particular sueltas.

Son de reacción prácticamente neutra, de escaso o nulo contenido en carbonato cálcico y pobres en materia orgánica. El perfil es profundo y contiene gravas más abundantes en profundidad.

Ocupan áreas importantes en la región de la campiña. Se encuentran en el término de Jerez de la Frontera, en las lomas del Tomo y de Malabrigo, al sur de Villamartín, al oeste del cerro Gibalbín y en términos de Puerto de Santa María y Vejer de la Frontera.

Arenosoles cámbicos.- pertenecen a este tipo de suelos los situados sobre terrazas que se encuentran al NE de Jerez, se inicia al sur del Cerro de Cuadrejón y termina en las proximidades del Guadalete.

Presentan en superficie un horizonte de color gris pardo, de textura arenosa, estructura suelta, pobre en materia orgánica y que no contiene carbonatos. Este horizonte es poroso, permeable, mantiene cierta humedad del subsuelo y permite fácilmente el enraizamiento. Su profundidad es de 30 a 40 cm y está influido por las labores.

A continuación sigue un horizonte Cámbico de textura areno-arcillosa y estructura prismática. No contiene carbonato cálcico y es algo plástico y poco permeable.

El horizonte C es una capa de gravas que indirectamente ha intervenido en la formación del suelo permitiendo el lavado de carbonatos y la emigración de arcilla.

Arenosoles gléicos.- En la zona de Jerez aparecen suelos que son en superficie de color gris claro, arenosos y no calizos. Tienen un horizonte B amarillento, compacto y limo-arenosos. Debajo aparece un pseudogley de textura areno-limosa, más compacto que el anterior y de color abigarrado. Suelen ocupar las zonas bajas y están sujetos a inundación. Se encuentran en los terrenos de Majarazotan.

2.2.4.6.- *Regosoles*

Desarrollados sobre margas abigarradas del trias presentan espesor variable y gran pedregosidad en superficie.

Regosoles eútricos.- No son muy profundos y son muy heterogéneos de unas zonas a otras. Al localizarse en zonas de topografía accidentada no están cultivados, mantienen cierta vegetación de monte bajo o de prado y es asiento de

ganadería (principalmente vacuna y ovino) muestra con preferencia un horizonte A rico en materia orgánica bien diferenciado del resto del perfil, de tipo AC.

2.2.4.7.- *Luvisoles*

Ocupan áreas de los términos de Jerez de la Frontera, Puerto de Santa María, Puerto Real, Conil y Vejer de la Frontera.

En el perfil típico A-Bt-C, el horizonte A falta con frecuencia por erosión o por roturación y cultivo del suelo que, en consecuencia, suele mostrar en superficie el horizonte Bt de color rojo vivo, descalcificado y algo suelto por las nuevas condiciones, o bien un horizonte Ap mezcla del A y del B. En casos de erosión extremos en superficie aparece un horizonte Bck.

Luvisoles gléicos.- Aparecen en la zona de Chiclana a Vejer de la Frontera, en lugares en los que la humedad ha sido alta y ha existido estancamiento de agua.

Luvisoles cálcicos.- los suelos rojos de Arcos de la Frontera ocupan zonas llanas arenosas, muy erosionadas, y tienen en superficie carbonato cálcico de origen secundario.

Los próximos al cerro de Gibalbín son calizos en todo el perfil, con contenidos en materia orgánica bajos o medios y alrededor del 25% de carbonato cálcico.

Se dedican por lo general a olivar, cereales, cultivos de huerta y vid. O bien pinares, monte bajo y dehesa en algunos próximos a la región litoral.

2.2.4.8.- *Cambisoles*

Como en el caso anterior se desarrollan sobre margas triásicas, pero son más profundos y desarrollados, de forma que el perfil tipo es Ap-Bw-C.

Cambisoles crómicos.- El horizonte Ap es de color pardo rojizo, estructura granular, a veces grumosa, suelta, permeable y bien aireada. El horizonte Bw suele ser de color más heterogéneo, textura arcillo-limosa, estructura granular-compacta y poco permeable. El horizonte C es la marga de color más o menos abigarrado.

Se dedican al cultivo de cereales y leguminosas, principalmente garbanzos y habas. En algunos lugares están cubiertos de olivar.

2.2.5. Suelos de la Región Litoral

La mayoría de los suelos presentes en la región litoral ya han sido comentado en las anteriores regiones. La variedad es menor por que también es menor la diversidad de factores formadores.

2.2.5.1.- *Fluvisoles*

Las áreas más importantes se encuentran en Puerto de Santa María, Puerto Real, Chiclana de la Frontera, Conil, Barbate, Tarifa, Algeciras y San Roque. Corresponden a las vegas de los ríos ya estudiadas en otras regiones. En general están intensamente cultivadas.

2.2.5.2.- *Solonchaks*

Son los suelos más característicos del litoral próximo a la Bahía de Cádiz. Sólo merecen especial mención, por su importancia agrícola y ganadera, los del estuario del Guadalete.

2.2.5.3.- *Arenosoles*

La mayor parte de los Arenosoles son gléicos y se caracterizan por presentar colores claros en superficie, texturas arenosas y horizontes pobres en materia orgánica y otras sustancias coloides. En profundidad el suelo muestra manchas rojas, grises y pardo amarillentas; es más compacto, de mala aireación, húmedo y más arcilloso.

Se localizan en la región costera desde el norte de Bonanza en la desembocadura del Guadalquivir hasta la del Guadalete. También existen pequeñas áreas en Conil, Barbate, Vejer de la Frontera y Tarifa.

A pesar de su escasa fertilidad química natural, las buenas condiciones físicas que presentan los hacen buenos para una gran variedad de cultivos.

2.2.5.4.- *Luvisoles*

Aparecen en los términos de Chiclana de la Frontera, Conil y Vejer de la Frontera. También en el Campo de Gibraltar. Están dedicados a cultivos hortícolas, a veces repoblados de eucaliptos y pinos y a veces con monte bajo.

2.3. SUELOS DE LA PROVINCIA DE CÓRDOBA. TIPOS PRINCIPALES Y CARACTERÍSTICAS DE LOS MISMOS

Situada prácticamente en el centro de la cuenca del Guadalquivir, entre las provincias de Sevilla y Jaén, la provincia de Córdoba forma parte de las tres amplias regiones naturales que componen dicha cuenca: Sierra Morena, La Llanura Bética y la Serranía Subbética.

Dentro de estas regiones pueden diferenciarse a su vez diversas comarcas entre las que cabe distinguir la Meseta Norte o penillanura y la Sierra de Córdoba en Sierra Morena; Las vegas y terrazas del Guadalquivir, Campiña de Córdoba y Campiña de Montilla en la Llanura Bética. La región de las sierras Subbéticas, sin embargo, forma una unidad geográfica en la que, a pesar de su continuada variedad, no cabe realizar divisiones, al menos a los fines principales de este trabajo.

2.3.1. *Sierra Morena*

Como hemos indicado anteriormente se pueden diferenciar dos subregiones en esta comarca natural: Una de ellas es la formada por una penillanura que incluye la zona de los Pedroches, extenso territorio principalmente granítico, casi llano o suavemente ondulado, y la que se extiende entre los ríos Zujar y Guadiato, formada en gran parte por arrastres coluviales y aportes fluviales de terrenos pizarrosos, cuarcíticos y conglomerados de gravas.

La segunda comarca, la Sierra de los Santos y Sierra de Córdoba, se extiende al sur de la anterior. Constituye el terreno más agreste y accidentado de la región con un relieve modelado transversalmente por la acción erosiva de los cursos torrenciales de los ríos afluentes del Guadalquivir.

En la comarca se pueden observar los siguientes tipos de suelos:

2.3.1.1.- *Leptosoles*

Se sitúan en los terrenos más abruptos y montañosos de Sierra Morena. Predominan las rocas duras puestas al descubierto por la erosión, constituyendo áreas que destacan en el paisaje como afloramientos más o menos rocosos. En las zonas de menor pendiente y en las hendiduras y grietas de las rocas se desarrollan suelos orgánicos de perfil poco profundo, donde se sitúa la escasa vegetación de la zona.

Leptosoles líticos.- Las formaciones montañosas de Sierra Morena tienen en general una orientación noroeste suroeste. Con esta orientación se encuentran un conjunto de cerros en los términos de Belalcázar y Santa Eufemia como son los de Mangadas, Membrillo, Cuernos, Cabeza de la Reina, Gregorio, Miramonte y Horcón, entre otros. Están constituidos en su mayoría por afloramientos de pizarras y cuarcitas del Silúrico y Devónico. De igual naturaleza son las rocas y los

Leptosoles líticos de Sierra del Toro, Sierra Meregara, Sierra Trapera, Sierra del Coscojo, Sierra del Cabrón, Sierra Navarra, Sierra Noria, Sierra del Perú, Piedras Gordas, Cerro Gordo, Cerro de la Cruz, etc.

Existen también Leptosoles líticos en los términos de Espiel, Alcaracejos y Pozoblanco. También, en el término de Fuente Obejuna, destacan los Leptosoles líticos de Sierra de los Santos y Sierra de las Cuevas. Los afloramientos graníticos se encuentran principalmente en Villaviciosa de Córdoba, existiendo además en la comarca de los Pedroches numerosos asomos de rocas ígneas que no llegan a constituir áreas cartografiadas.

Leptosoles eútricos.-Se localizan en topografías de pendientes más suaves que los anteriores.

En las zonas de pendiente aparecen, por el efecto de la pendiente, zonas muy erosionadas, aflorando prácticamente la roca, otras más resguardadas, en las que se desarrollan estos suelos, y otras en las que se forman perfiles de mayor espesor por acumulo de coluvios de laderas. El predominio de cada uno de ellos depende de factores tales como la topografía, vegetación e influencia humana.

En el borde oriental de Sierra Morena, limitada por las vegas del Guadalquivir en los términos de Montoro y Adamuz, aparecen también Leptosoles dísticos desarrollados sobre areniscas triásicas, en topografías accidentadas y alternando con Cambisoles, Luvisoles y Fluvisoles originados principalmente por procesos erosivos.

En general son suelos de pH neutro o ligeramente ácido y pobres en calcio.

2.3.1.2.- *Fluvisoles*

Este tipo de suelo, muy abundante en otras zonas de la provincia, presenta en esta comarca escasa representación, ya que, al tener que salvar los ríos el escalón de Sierra Morena, no han formado áreas aluviales importantes próximas al río, pudiéndose citar como principal la del Bembézar en el término de Hornachuelos. En las zonas más llanas de Sierra Morena, como la comprendida entre Espiel, Peñarroya y Fuente Obejuna, existen terrenos aluviales del río Guadiato y de los arroyos de la Parrilla, Montuenga y Majavacas. Más al norte, en los términos de Belalcázar y Santa Eufemia, existen aluviones de los ríos Zújar, Guadamatillas y Guadalmez.

Fluvisoles eútricos.- Están formados por aportes procedentes de Cambisoles. Son suelos de perfil AC o ABC, relativamente profundos, arenosos o arenosos francos, neutros o ligeramente ácidos, no calizos, y en muchas áreas pedregosos (vega del Guadiato en Belmez).

Al igual que el resto de las vegas de la provincia la dedicación principal es a cultivos de regadío.

2.3.1.3.- *Gleysoles*

La mayor parte de estos suelos se sitúa en las terrazas del Guadalquivir y en algunos otros pequeños afluentes de su margen izquierda, pero también existen, aunque de menor importancia, algunas zonas en Sierra Morena.

En su perfil se distingue un horizonte Bg de color pardo amarillento o pardo amarillento oscuro, textura arcillo arenosa y estructura de poliédrica a prismática fuertemente desarrollada. Son poco permeables, no calizos, ricos en concreciones ferruginosas o con manchas pardo rojizas y grisáceas de óxido reducción.

Ocupan áreas llanas que se encuentran en ligera depresión, por lo que el drenaje interno y externo es deficiente.

Se dedican principalmente a pastos y dehesas; en algunas zonas es frecuente el olivar, aunque este no se desarrolle bien.

En ocasiones estos suelos ocupan áreas llanas, relativamente elevadas que se denominan localmente “mesas”. El perfil es por lo general poco profundo, con un horizonte Ap pardo claro, con abundantes gravas, pobre o muy pobre en materia orgánica, no calizo y de pH francamente ácido. El horizonte Bg es igualmente pedregoso, algo más rico en elementos finos.

Son suelos muy pobres y se dedican principalmente a pastos y dehesas, y en menor extensión a olivar y cereales ligeros.

2.3.1.4.- *Regosoles*

La mayoría de estos suelos tienen carácter pedregoso. El área de mayor extensión se encuentra en la cuenca del río Guadiato, en los términos de Fuente Obejuna, Peñarroya-Pueblonuevo y Belmez.

Aparecen en terrenos llanos o casi llanos, con frecuencia en bordes de terrazas, asociados a otros tipos de suelos.

Son de pH alcalino o ligeramente alcalino, de escaso contenido en materia orgánica, en superficie son poco o nada calizos, aunque tienen una saturación en bases mayor que otros suelos de la asociación.

En ellos el olivar se desarrolla bien, por lo que es el cultivo más frecuente existiendo además otros cultivos de secano.

2.3.1.5.- *Luvisoles*

Se encuentran asociados a Cambisoles y Leptosoles no constituyendo nunca una unidad cartográfica independiente. Esto es debido en gran parte a la diversidad de materiales sobre los que se desarrollan: pizarras, esquistos, cuarcitas y algunos materiales ígneos.

Las características de estos suelos varían según la posición que ocupan, así, en lugares llanos, son profundos, mientras que los de zonas de pendiente acusada son superficiales y pedregosos. Las áreas húmedas, orientadas hacia el norte, con vegetación abundante, presentan horizontes A bien desarrollados, por el contrario, en las zonas cálidas y secas, sujetas a erosión, los horizontes A son de escaso desarrollo o pueden faltar.

Existen tres zonas bien definidas de estos suelos en Sierra Morena. La primera se sitúa en el extremo norte de la provincia, casi exclusivamente en el término de Santa Eufemia. Son Luvisoles háplicos en topografías muy accidentadas y que frecuentemente alternan con Leptosoles líticos de cuarcitas y pizarras.

La segunda zona está constituida por un conjunto de áreas que, alineadas en sentido NO-SE, ocupan parte de los términos de Hinojosa del Duque, Valsequillo, La Granjuela, Los Blázquez, Fuente Obejuna, Peñarroya-Pueblonuevo, Belméz, Villanueva del Duque, Alcaracejos y Pozoblanco. En estas áreas el relieve es variable, existiendo terrenos accidentados, con Leptosoles líticos, y otros llanos o suavemente ondulados, como son los de Hinojosa del Duque, Los Blázquez, La Granjuela y Fuente Obejuna. En ambas zonas existen áreas bastante uniformes de Luvisoles sobre esquistos, pizarras y cuarcitas.

Existe una tercera zona que se puede considerar como el borde de la sierra, formada por un conjunto de áreas aisladas que constituyen un verdadero complejo de Luvisoles y Cambisoles sobre pizarras y calizas del Cámbrico. La más importante de todas estas áreas es la de Adamuz y Montoro, a las que se pueden añadir también las situadas entre Acolea y Córdoba, entre Villarrubia y Almodóvar del Río y entre Hornachuelos y Posadas. Por lo general la topografía es accidentada o fuertemente ondulada.

El pH de estos suelos es, en general, ácido, sobre todo en los desarrollados sobre esquistos y pizarras, en los que también la saturación en bases es más baja que sobre calizas. Son moderadamente orgánicos en las áreas no cultivadas, y de escaso contenido en materia orgánica en las de labor. La relación C/N es ligeramente superior a 10.

En las zonas más accidentadas están dedicados a dehesa y monte bajo, sin embargo, es en estos suelos donde se encuentra situado con preferencia el olivar de la región de Sierra Morena.

2.3.1.6.- *Cambisoles*

Se desarrollan principalmente sobre rocas metamórficas, rocas ígneas, o sobre areniscas triásicas, en pendientes suaves y en muchas partes bajas.

Los desarrollados sobre rocas metamórficas constituyen el suelo clímax de la región de Sierra Morena, y en general son poco profundos.

El horizonte A, de unos 10 cm de espesor, es de color pardo o pardo oscuro, de textura franco arenosa, estructura grumosa y moderadamente orgánico. En los suelos cultivados, el horizonte Ap es algo más profundo, de color más claro y más pobre en materia orgánica, existiendo con frecuencia horizontes de transición AB o BA.

El horizonte B es de color más claro, de textura ligeramente más fina y de estructura más desarrollada que el A; por lo general es poco coherente y fácilmente penetrable. A continuación suele encontrarse un horizonte de transición BC, con trozos de roca alterada y de profundidad variable entre los 20 y 50 cm.

El pH de estos suelos es ligeramente ácido, del orden de 6 a 6.1; el contenido medio de materia orgánica es inferior al 3% y la relación C/N aproximadamente 15. El grado de saturación en bases es relativamente alto y la arcilla está constituida principalmente por ilita.

Se distinguen dos grupos principales: Cambisoles vérticos, situados en las partes bajas y desarrollan grandes grietas cuando están secos, y Cambisoles crómicos.

Ocupan una gran extensión en Sierra Morena, pudiéndose distinguir tres zonas principales:

La primera se sitúa al norte de la provincia y se extiende por los términos de Belalcázar, El Viso, Santa Eufemia, Dos Torres, Guijo y Torrecampo.

La segunda zona, en la que los Cambisoles sobre granito alternan con Luvisoles, forma una amplia comarca alargada en sentido NO-SE que comprende parte o gran parte de los términos de Valquesillo, Hinojosa del Duque, Villanueva del Duque, Alcaracejos, Pozoblanco, Villanueva de Córdoba, Adamúz y Montoro.

La tercera zona es la mayor y se extiende desde el contacto de la sierra con la campiña, entre Villafranca y Hornachuelos, hasta el límite con la provincia de Sevilla por el oeste, y la línea que une los pueblos de Fuente Obejuna, Peñarroya, Belmez, Espiel, Villaharta, Obejo y Adamúz, por el norte y este. Dentro de esta gran comarca existen áreas importantes de otros suelos: Leptosoles líticos, Fluvisoles, Regosoles etc.

Los Cambisoles desarrollados sobre rocas ígneas, sobre todo por rocas graníticas, se sitúan en topografías suavemente onduladas y llanas (valle de Los Pedroches). Están asociados, en los lugares más erosionados a Leptosoles eútricos y a Regosoles eútricos. Pero son los Cambisoles los más abundantes y representativos.

Por lo general es un suelo más profundo que el análogo sobre pizarras o rocas metamórficas. La desintegración del granito origina una granulometría gruesa, en especial en los horizontes inferiores.

Se diferencian Cambisoles eútricos y Cambisoles vérticos cuando las rocas son relativamente básicas y existe montmorillonita en la fracción arcilla.

El horizonte A, en general, es suelto y de textura arenosa. Es moderadamente orgánico, con raíces y buena actividad biológica. En los suelos cultivados el horizonte A es más claro y de menor contenido en materia orgánica.

El horizonte Bw es de espesor variable, color claro, textura franco arenosa y estructura granular. Suele existir un horizonte de transición BC antes del material original más o menos alterado.

La zona de predominio de este tipo de suelos cruza la sierra de NO a SE como se apuntó anteriormente.

En estos suelos el pH es inferior a 6, la materia orgánica es escasa pero bien humificada y la relación C/N por lo general inferior a 15. La textura es arenosa y la arcilla alcanza valores de un 20% como máximo. Debido al alto contenido en fracciones gruesas y el bajo contenido en materia orgánica la capacidad de cambio en bases es también baja.

Estos suelos se dedican principalmente a dehesas de alcornos y encinas, y en menor proporción a cultivos de secano, en especial cereales. Existen también zonas importantes repobladas de pinos.

Existe un tercer grupo de Cambisoles desarrollados sobre areniscas triásicas ocupando una pequeña extensión en el borde oriental de Sierra Morena y limitada por las vegas del Guadalquivir en los términos de Montoro y Adamúz.

Las areniscas triásicas se ubican en terrenos accidentados en contacto con Cambisoles y Luvisoles sobre pizarras y Regosoles y Fluvisoles pedregosos. En la zona de Montorolos Cambisoles crómicos sobre areniscas triásicas son muy pedregosos en superficie por la influencia de terrazas gravosas que se encuentran próximas.

El horizonte A es poco profundo, de color pardo rojizo oscuro, de textura arenosa o arenosa franca, de estructura grumosa, de consistencia suelta y de escaso

contenido en materia orgánica. El horizonte Bw es de color rojo o pardo rojizo debido a la roca madre. Tienen textura más pesada que el horizonte A y estructura en bloques subangulares. Le sigue un horizonte de transición BC de roca muy alterada mezclada con el suelo. A mayor profundidad aparece la roca menos fraccionada, dura, de color pardo rojizo oscuro. Son en general de pH neutro o ligeramente ácido, de escaso contenido en materia orgánica y pobres en calcio asimilable.

Se dedican en parte al olivar, pero en general dominan en ellos el monte bajo y las zonas de pastos.

2.3.2. Cuenca del Guadalquivir

Se caracteriza por la horizontalidad, escasa inclinación y ligera ondulación de sus terrenos.

Está formada por sedimentos terciarios calizos (margas, calizas margosas, calizas y areniscas calizas) que al ser surcados por el río Guadalquivir y sus afluentes, quedaron cubiertos en parte por sedimentos fluviales cuyos restos forman las terrazas actuales.

La subregión de Vegas y terrazas está formada, por lo tanto, por depósitos cuaternarios. Comprende una extensa franja de terrenos que se ensancha hacia su extremo occidental, quedando claramente limitada entre el escape de Sierra Morena y las suaves ondulaciones terciarias de La Campiña. Se incluyen los Fluvisoles del Guadalquivir y los Regosoles y Cambisoles en terrazas más antiguas y elevadas.

La Campiña de Córdoba es la zona de terrenos de secano típicos de la provincia. Constituye una comarca formada por suaves ondulaciones con suelos arcillosos correspondientes a sedimentos margosos. En estos terrenos predominan los suelos con carácter vértico.

La Campiña de Montilla presenta una topografía más accidentada que la región anterior. Los materiales predominantes son calizas y areniscas del Oligoceno.

Los cultivos predominantes son olivar, mayoritario, y viñedos en menor cantidad junto con áreas puntuales de cereales, leguminosas, hortícolas, etc.

Los suelos mejor representados en la Llanura Bética son los siguientes:

2.3.2.1.- *Leptosoles*

Desarrollados sobre calizas, calizas margosas y areniscas calizas del Cretácico, Eoceno, Oligoceno y Mioceno. Se asocian a otros suelos poco evolucionados que se encuentran en terrenos de topografía ondulada o fuertemente ondulada.

Leptosoles réndricos.- Son los suelos más frecuentes dentro de los Leptosoles. Presentan un perfil ApC en el que el horizonte Ap presenta colores gris oscuro o pardo o en ocasiones pardo amarillento, debido a la influencia de la roca subyacente. Tienen textura equilibrada y estructura grumosa. Poseen alto contenido en carbonato cálcico y trozos pequeños y abundantes de roca caliza alterada. Debajo se sitúa el material original muy alterado y muy rico en carbonato cálcico. Son moderadamente alcalinos (pH comprendido entre 7,5 y 8), muy calizos y con materia orgánica muy evolucionada (humus mull cálcico).

Son suelos típicos de labor, dedicados al cultivo de cereales, olivos, viñedos, etc. Ocupan áreas diversas en la Campiña, sobre todo en la mitad sur, en la región de Montilla, en contacto con Luvisoles, Vertisoles, Regosoles y Fluvisoles.

2.3.2.2.- *Vertisoles*

Las mayores extensiones de Vertisoles se encuentran al sur del Guadalquivir, en la campiña, en áreas correspondientes a depresiones entre colinas margosas, y a partes bajas de terrazas y valles fluviales.

Como zonas importantes se pueden citar las que se encuentran en las Lagunas de Mendoza, en Palma del Río, las del Arroyo de la Marota, entre Fernán-Núñez y Guadalcazar, y otras en los términos de Femán-Núñez, Bujalance, Castro del Río, Valenzuela, Cañete de las Torres, El Carpio, Pedro Abad y Córdoba.

El perfil característico es de tipo ABC, con horizontes hidromorfos en profundidad. En la génesis de estos suelos intervienen factores geológicos y topográficos; los primeros a través del material original, margas, calizas margosas y otros sedimentos calizo-arcillosos, y los segundos determinando localmente condiciones hidromorficas adecuadas, favorecidas por el clima de la región. En estas condiciones, sobre un material arcilloso calizo, que contiene cantidades importantes de ilita y montmorillonita, la evolución hacia vertisuelos es la tendencia principal de los sedimentos margosos de la campiña cordobesa.

Como presentan concreciones de caliza en una profundidad de 125 cm a partir de la superficie, se clasifican como Vertisoles cálcicos.

Son suelos profundos, de color gris o pardo gris más o menos oscuro, de textura arcillosa o arcillo limosa, y de estructura grumosa en superficie y prismática

gruesa muy desarrollada en profundidad. Son suelos plásticos y adhesivos en mojado, friables en húmedo y duros cuando secos, se agrietan profundamente en verano y se enlodan en invierno.

Sobre sedimentos arcillosos cuaternarios, existen Vertisoles que en algunas áreas son pedregosos debido a arrastres de grava de terrazas próximas.

La dedicación principal de estos suelos es el cultivo de cereales y algodón; en algunos lugares se dedican también a olivar.

2.3.2.3.- *Fluvisoles*

Puesto que el Guadalquivir es el río principal de la provincia, sus aluviones son los que ocupan mayor extensión. Salvo en Montoro, en donde atraviesa conglomerados de gravas y areniscas, en todo el tramo provincial discurre por terrenos aluviales formados por el y sus afluentes. Así, en Villa del Río, en el límite con la provincia de Jaén, existe una amplia terraza aluvial que se corta en Montoro para aparecer de nuevo en Pedro Abad. A partir de aquí, el aluvial, que al principio es de mayor extensión al sur del río, se ensancha por ambas márgenes alternativamente a causa de los meandros, alcanzando una extensión importante en los términos de El Carpio, Almodóvar del Río, Ochavillos del Río, Posadas, Hornachuelos y Palma del Río.

Los Fluvisoles del Guadalquivir son morfológicamente terrazas llanas, cuya altitud con respecto al nivel del río es por lo general menor de 20 m. Corresponden pues, fundamentalmente, a la primera terraza, y en algunas áreas a la primera y parte de la segunda terraza.

El perfil general es AC o ABC poco diferenciado. Son suelos profundos, de color pardo o pardo oscuro, franco arenosos, de estructura grumosa, porosos, permeables, friables en húmedo y sueltos en seco. Es fácil encontrar, próximos a las márgenes del río, en lugares no removidos, varios perfiles enterrados o diferentes capas de distintas avenidas. Esta morfología es frecuente en numerosos lugares como en el Cortijo de Rojas en el término de Almodóvar, en el Puente de Alcolea, en el término de Córdoba etc.

Por ser calcáricos entre los 20 y 50 cm de profundidad son Fluvisoles calcáricos. El pH es de 8 y la cantidad de carbonato cálcico oscila entre el 20 y el 25 %. Son pobres en materia orgánica, del orden del 1 o 2 %, su textura y estructura varía con los sedimentos y el desarrollo de los horizontes enterrados. La capacidad de cambio de bases es inferior a 10 cmolxKg⁻¹ y la saturación del complejo absorbente es total.

2.3.2.4.- *Gleysoles*

Localizados principalmente en las terrazas del Guadalquivir, presentan características similares a las comentadas para los suelos del mismo tipo cartografiados en Sierra Morena, pero ahora son mucho más abundantes.

En las terrazas de la margen derecha del Guadalquivir existen suelos hidromorfos en las zonas de Montoro, Adamúz, Villafranca de Córdoba, Alcolea y Almodóvar del Río, y algunos otros en los términos de Posadas y Homachuelos.

En la margen izquierda del río se encuentran principalmente en los términos de Palma del Río, Fuente Palmera, Posadas, Almodóvar del Río, Guadalcazar, La Carlota, La Victoria y La Rambla, y en algunas zonas de los de Córdoba, Montoro, Bujalance y Santaella.

2.3.2.5.- *Regosoles*

Aparecen repartidos por toda la comarca sobre distintos materiales geológicos y asociados a otros tipos de suelos.

Sobre margas yesosas del Trias aparecen Regosoles gypsicos asociados a Gypsisoles con un perfil tipo AC y colores abigarrados, rojos, pardos, grises y verdes, característicos del material original.

Sobre calizas margosas y areniscas calizas se desarrollan Regosoles calcáricos, en diversas áreas de topografía ondulada y asociados a Leptosoles réndricos.

El horizonte superficial, de color claro, posee trozos poco alterados del material subyacente y muy poca materia orgánica; poseen estructura modificada por las labores y la textura depende del material geológico.

Son suelos moderadamente alcalinos, pH comprendido entre 7,5 y 8, muy calizos, carbonato cálcico siempre superior al 50% y escaso contenido en materia orgánica. La capacidad de cambio, que depende mucho de la naturaleza del material original, es por lo general baja debido al escaso contenido de materia orgánica y a la alta proporción en caliza.

2.3.2.6.- *Gypsisoles*

Se incluyen en este grupo suelos desarrollados sobre margas yesosas del triás. Estos suelos se sitúan en la zona E-SE de la provincia, en terrenos de topografía suavemente ondulada de la campiña. Se encuentran en los términos de Castro del Río, Baena, Valenzuela, Lucena, Benamejí, Cabra y Monturque. Áreas

más pequeñas existen en los términos de Córdoba, Espejo, Montalbán de Córdoba, Montilla, Aguilar, Moriles y Puente Genil.

Presentan carbonatos por lo que se clasifican como Gypsisoles cálcicos. Tienen un contenido escaso en materia orgánica, pH alcalino, son por lo general arcillosos o arcillo limosos, en seco duros y compactos y en húmedo plásticos. En los horizontes inferiores presentan trozos pequeños de yeso cristalizado de color gris.

En gran parte están cultivados de olivar, pero también se dedican a pastos, monte bajo o están repoblados de pinos.

2.3.2.7.- *Luvisoles*

Este tipo de suelos suele aparecer asociado a Cambisoles y sobre materiales calizos más o menos arenosos, en especial areniscas calizas terciarias y sedimentos de terrazas cuaternarias. En la provincia se encuentran en tres zonas diferentes: en la margen derecha del Guadalquivir, en contacto con Sierra Morena; en las terrazas de la margen izquierda del citado río; y en la región de la Campiña.

Los suelos de la primera zona ocupan terrenos de transición entre el valle y Sierra Morena constituidos por terrazas antiguas y por sedimentos calizos terciarios cuya topografía es llana o suavemente ondulada. En las áreas de Luvisoles de Montoro, Adamúz, Pedro Abad y Villafranca de Córdoba, predominan los formados sobre terrazas cuaternarias; en los de Almodóvar del Río, Posadas y Hornachuelos, predominan los formados sobre calizas del Mioceno. Se dedican al cultivo de olivar, cereales, leguminosas y textiles.

Los Luvisoles de las terrazas de la margen izquierda del Guadalquivir ocupan topografías sensiblemente llanas; tienen su máxima representación en la parte occidental de la provincia siendo menos frecuentes hacia el este. Ocupan gran parte de los términos de Palma del Río, Fuente Palmera, Posadas, Almodóvar del Río, Guadalcazar y La Carlota. Existen, además, algunas áreas en los términos de Córdoba, El Carpio, Pedro Abad, Villa del Río y Bujalance. Se dedican al cultivo del olivar.

La tercera zona se encuentra en La Campiña, en la parte sur occidental, próxima a la región subbética e incluso en algunas áreas de esta. Se sitúan en terrenos calizos arenosos de topografía suavemente ondulada. Los más representativos se encuentran en Benamejí, Encinas Reales, Palenciana, Iznájar, Rute, Priego de Córdoba, Almedinilla, Fuente Tójar y Cabra. Se dedican principalmente a viñedo y olivar.

Existen dos tipos principales de Luvisoles: Luvisoles cálcicos y Luvisoles gléicos.

Luvisoles gléicos.- El perfil de estos suelos es ApBtgCg. El horizonte Ap es de color pardo oscuro, con textura franco arcillo arenosa y estructura grumosa y poliédrica. Sin carbonatos y ligeramente orgánico.

El horizonte Btg suele subdividirse en profundidad (Btg1, Btg2.) A medida que aumentan los signos de hidromorfia que condicionan en las partes más superficiales colores rojo amarillentos con vetas aisladas y difusas de color gris verdoso, y en las partes más profundas colores abigarrados rojos, gris, azulados y verdosos.

Finalmente, en el horizonte Cg, predominan los colores característicos de los procesos de reducción.

Luvisoles cálcicos.- Presentan un perfil tipo ApBtCk. El horizonte Ap está modificado por la erosión o por la acumulación de sedimentos, tiene entre 15 y 30 cm de espesor, de color pardo rojizo, de estructura grumosa, textura franca, ligeramente orgánico y no calizo o débilmente calizo por contaminación.

El horizonte Bt es de color rojo intenso, de textura arcillo arenosa, estructura prismática o poliédrica fuertemente desarrollada y de espesor variable, entre 50 y 60 cm.

Con frecuencia aparece un horizonte de transición BC enriquecido en calcio. El material original, más o menos alterado, es una arenisca caliza blanco amarillenta, un sedimento calizo de terraza o incluso un manto de gravas.

2.3.2.8.- *Cambisoles*

Estos suelos típicos de la depresión bética, se encuentran en terrenos de topografía ondulada o suavemente ondulada por la erosión. Se pueden encontrar en la mayor parte de los términos de Córdoba, Bujalance, Villafranca de Córdoba, El Carpio, Pedro Abad, Villa del Río y Cañete de las Torres. También, aunque menos uniformes, en los términos de Femán-Nuñez, Montemayor, Montilla, La Rambla, San Sebastián de los Ballesteros, Montalbán de Córdoba y Santaella.

La mayor parte de los Cambisoles son vérticos, al desarrollarse sobre sedimentos margos arcillosos en los que las especies mineralógicas más importantes son ilita y montmorillonita.

Muestran en superficie horizontes Ap antrópicos de color pardo oliva.

La textura es arcillosa o arcillo limosa, excepto en las zonas en que la marga alterna con niveles de areniscas finas amarillentas, poco coherentes. La estructura es grumosa en superficie y poliédrica o prismática en los horizontes Bw. Con

frecuencia en estos horizontes se aprecian slickensides. Son suelos profundos, compactos y plásticos, que se agrietan al secarse.

2.3.3. Región de las Sierras Subbéticas

Ocupan el extremo sur oriental de la provincia, en las que son características los imponentes afloramientos rocosos de las montañas cordobesas.

La región posee una topografía accidentada y abrupta, con fuertes elevaciones, valles estrechos y grandes lomas de terrenos pendientes y pedregosos.

Los grandes macizos rocosos son Jurásico y algunos de menor importancia son Triásico. Los terrenos margosos de la base pertenecen al Triás y al Jurásico. Las calizas, por lo general en zonas de pendiente, pertenecen al Cretácico.

Se pueden encontrar los siguientes tipos de suelos:

2.3.3.1.- *Leptosoles*

Están formados sobre calizas del Cretácico, como ocurre con los de Priego, Rute y Benamejí.

Ocupan áreas de topografía inclinada o accidentada, que corresponde con frecuencia a laderas margosas adosadas a formaciones calizas en las que alternan Leptosoles líticos con Leptosoles réndricos.

En las partes bajas, los Leptosoles réndricos se encuentran asociados a Cambisoles.

Los Leptosoles réndricos presentan un contenido muy alto en carbonato cálcico, superior al 50% en todo el perfil, el pH es ligeramente básico y el contenido en materia orgánica del 3% en superficie.

Leptosoles réndricos aparecen también sobre calizas asociadas a Cambisoles cálcicos puestas al descubierto por la erosión. La evolución de este tipo de suelos está favorecida por la altitud y por el clima, e impedida por la pendiente, por la deforestación y por las labores.

2.3.3.2.- *Fluvisoles*

Áreas importantes de Fluvisoles se observan en las vegas de los ríos Genil y Guadalquivir. Se diferencian de las del Guadalquivir en la textura arcillosa del material original, que procede de la erosión de terrenos margosos.

La capa arable de estos suelos tiene una estructura mejorada por las labores, pero el subsuelo es arcilloso y compacto.

Cuando los ríos discurren próximos a terrazas antiguas arenosas o arenosas francas, los Fluvisoles son menos pesados, como en las vegas del Guadajoz en Albendin, Baena, Santa Cruz de Montilla, etc. otras zonas también influenciadas por la naturaleza de los terrenos colindantes son, por ejemplo, los Fluvisoles próximos a Iznájar y Encinas Reales que proceden de margas del Trias.

2.3.3.3.- *Gypsisoles*

Con características muy similares a las definidas para el mismo tipo de suelo en la Llanura Bética, aparece este tipo de suelos en zonas poco accidentadas de la región Subbética, en los términos de Luque, Fuente Tojar, Almedinilla, Priego de Córdoba, Carcabuey, Rute y Benamejí

2.3.3.4.- *Cambisoles*

Se sitúan al pie de zonas montañosas, asociados a Leptosoles y Regosoles. Las áreas más importantes se encuentran en los términos de Priego de Córdoba, Carcabuey, Doña Mencía, Luque, Zuheros, Cabra, Rute, Almedinilla e Iznájar.

Aunque predominan los calcáreos, en algunas áreas aparecen decarbonatados con trozos calizos procedentes de zonas más altas.

El horizonte Ap es de color pardo o pardo oscuro, de textura franco arcillosa y estructura grumosa. El horizonte Bw es pardo oliva o pardo rojizo, de textura algo más pesada que el horizonte superior y estructura poliédrica subangular. El horizonte C puede ser marga, caliza margosa o arenisca caliza; frecuentemente se encuentra alterado y enriquecido en concreciones y nódulos calizos.

Tienen pH alcalino y un alto contenido en carbonato cálcico, aunque en algunos horizontes se aprecia decarbonatación más o menos intensa. Son suelos moderadamente orgánicos, cuya relación C/N varía entre 15 y 17, en terrenos no cultivados; la capacidad de cambio es mediana y están saturados en bases.

Suelen dedicarse a cultivos hortícolas, cereales, olivar o leguminosas.

2.4. SUELOS DE LA PROVINCIA DE GRANADA. TIPOS PRINCIPALES Y CARACTERÍSTICAS DE LOS MISMOS

2.4.1. **Histosoles**

Están localizados en una depresión existente al sur del Padul, atravesada por el río Dúrcal. La turbera actual ocupa la posición de una antigua laguna, sobre la que creció y desarrolló una vegetación lacustre, que unida a los aportes orgánicos, produjo una gran acumulación de restos orgánicos que posteriormente fueron recubiertos por derrubios y sometidos a un proceso incompleto de carbonización, dando lugar a un gran depósito de turba que es objeto de explotación en la actualidad.

El contenido en materia orgánica presenta valores medios de 60 a 70%, siendo su pH próximo a 7, por lo que se pueden clasificar como Histosoles eútricos.

Existen en pequeños puntos, particularmente en el área de Sierra Nevada, suelos que pueden ser considerados también como Histosoles. Siempre están relacionados con zonas donde existen condiciones de hidromorfía, que junto a las temperaturas bajas de la zona, crean condiciones para que la materia orgánica se acumule, dando lugar a la aparición de horizontes hísticos de hasta 50 cm de espesos. Aquí las condiciones de pH son distintas, presentan valores medios entre 4 y 5, por lo que los podemos englobar entre los Histosoles déstricos.

2.4.2.- **Leptosoles**

Se trata de formaciones de suelos situados sobre fuertes pendientes, sobre calizas y dolomías con escaso esqueleto silíceo.

Se encuentran relacionados con los macizos calizos que están ampliamente representados por toda la geografía de la provincia granadina. Así, cabe citar las Sierras de Castril, La Sagra, Moncayo, Marmorance, Duda y Sierra Bermeja, en el norte de la provincia. Sierras de Orce y del Madroñal en NE, en el límite de Almería. Sierra de Baza al este de la provincia. Sierra montillana, Sierras de Moclín y Colomera, Sierra de Madrid, Parapanda, Lomas de Aulagar, Sierra de Chanzas y Sierra de Loja, al noroeste y oeste de la provincia. Sierra Elvira, Sierra Arana, Sierra de Cogollos, de la Yedra, Montes de Quéntar y La Peza y la orla calizo dolomítica de Sierra Nevada en el centro de la provincia. Por último hacia el sur, nos encontramos la Sierras de Tejada, Almirajara, Cázulas, Sierras de Lújar, Cerro del Aguila y Cerrajón de Murtas.

2.4.3.- **Vertisoles**

Los Vertisoles constituyen una unidad de suelos, que tienen como carácter destacado, la presencia de gran cantidad de arcilla en todos sus horizontes, lo cual da lugar a fenómenos de agrietamiento, particularmente durante los periodos

secos; estas grietas penetran profundamente en los mismos y es causa de que la materia orgánica mezcle con materiales muy profundos, como consecuencia de las tensiones creadas durante los procesos de hinchamiento y contracción. El desarrollo de tales suelos está siempre ligado a la presencia de materiales ricos en arcilla, principalmente margas. Sólo se encuentran en una zona próxima a Gor.

Por los colores que presentan, se han clasificado como Vertisoles crónicos. El contenido en carbonato cálcico es uniforme a lo largo de todo el perfil, presentando un contenido medio. Existen pequeñas cantidades de yeso, presentes también en la roca madre. Los valores del pH son alcalinos. En el análisis mecánico destaca el elevado contenido en arcilla, media del 60%, que los sitúa con una textura francamente arcillosa. Entre los minerales de la arcilla cabe destacar la presencia mayoritaria de montmorillonita, acompañada de caolinita e illita en pequeñas cantidades.

2.4.4.- **Fluvisoles**

Se trata de suelos desarrollados sobre materiales típicamente aluviales, constituidos por arenas, conglomerados, arcillas y limos, poco o nada consolidados. Se trata de suelos profundos, poco diferenciados y con un contenido medio bajo de materia orgánica, que decrece muy lentamente con la profundidad. Son calcáreos o no, dependiendo de la naturaleza de los materiales sobre los que se han desarrollado. La posición fisiográfica que ocupan es la de fondos de valles y depresiones, con pendientes no superiores al 2%.

En la provincia existen Fluvisoles calcáreos y Fluvisoles eútricos, según su mayor o menor grado de saturación, que, por otro lado, está en íntima relación con la naturaleza calcárea o no de los materiales que les sirven de roca madre.

Los más abundantes son los Fluvisoles calcáreos, limitándose los Fluvisoles eútricos a las zonas bajas situadas al norte de Sierra Nevada, junto a los pueblos de Jeres del Marquesado, Alquife, La Calahorra, Dólar y Hueneja, y corresponden a materiales aportados por la erosión de Sierra Nevada.

Los Fluvisoles calcáreos de la Vega de Granada, presentan una textura media franco-limosa, con fases más gruesas en ocasiones, dependiendo de la mayor o menor proximidad al río Genil, que la recorre de este a oeste, o de los diversos afluentes del mismo.

Los Fluvisoles del área de Motril-Salobreña, aunque son mayoritariamente calcáreos, presentan, en ocasiones, un contenido bajo en carbonato cálcico.

2.4.5.- **Solonchaks**

Se trata de suelos de perfil AC, desarrollados sobre materiales que contiene sales, particularmente yeso, y que ciertas condiciones topográficas favorecen su evolución.

Se favorece la formación de estos suelos en pequeñas llanuras que constituyen una depresión a la que afluyen las aguas de escorrentía de los suelos inmediatos cargadas de sales solubles.

Cuando se dispone de agua de riego y queda asegurado el drenaje, estos suelos pueden ser cultivados, no obstante siempre conservan un cierto grado de salinidad que condiciona el tipo de cultivo y que provoca eflorescencias salinas en la superficie del suelo, sobre todo visibles en la época seca.

Los Solonchaks órticos están distribuidos en tres áreas, una en la zona de Baza-Benamaurel, otra en los alrededores de La Malá y la tercera entre Cúllar-Baza y Galera.

2.4.6.- Regosoles

Estos suelos se han formado sobre una gran diversidad de materiales, tales como margas, calizas margosas, margas con yeso, conglomerados, derrubios, esquistos, filitas y arenas, es decir, rocas en general poco cementadas.

Están ampliamente representados en la provincia y se han establecido las siguientes subdivisiones: Regosoles calcáreos, Regosoles eútricos y Regosoles dístricos.

Regosoles calcáreos.- Desarrollados sobre materiales netamente calcáreos se pueden subdividir según las características de dichos materiales. Así los desarrollados sobre marga calizas están escasamente desarrollados, con un contenido en carbonato cálcico superior al 50%, sin que presentes signos visibles de lavado del mismo y carentes, por tanto de horizontes de acumulación que constituyan horizontes cálcicos o petrocálcicos.

Presentan textura de limo-arcillosa a arcillosa, con un contenido generalmente bajo en materia orgánica y estructura granular.

Cubren gran parte del área limitada por la zona oeste de la línea que une Loja con Algarinejo, hasta el límite de las provincias de Málaga y Córdoba; al norte de la línea determinada por las localidades de Algarinejo, Montefrío, moclín, Benalúa de las Villas, Dehesas Viejas, Píñar, Moreda, Pedro Martínez y Baños de Alicum de las Torres, hasta el límite con las provincias de Córdoba y Jaén.

Regosoles eútricos.- Entre las características de estos suelos destacan la escasa diferenciación de su perfil, su bajo contenido en materia orgánica y el predominio, en la mayor parte de los casos, de los procesos de erosión intensa, con el consiguiente rejuvenecimiento constante del suelo.

Cubren una amplia superficie, particularmente al norte de Guadix, en una zona continua que se extiende desde la falda norte de Sierra Nevada, a la altura de

Lugros y Alcuñia de Guadix, hasta las proximidades de Jeres del Marquesado y Alquife, al sur de Guadix, hasta los ríos Alicún y Guadiana Menor, al norte.

Regosoles dístricos.- Están circunscritos al área de Sierra Nevada, y en concreto, a su núcleo metamórfico, el cual presenta una topografía sumamente accidentada, lo que incide notablemente en el pobre desarrollo de los suelos de esta zona.

Se trata de Regosoles que presentan un grado de saturación menor del 50%.

2.4.7.- **Luvisoles**

Prácticamente en la provincia todos los Luvisoles son crómicos. Presentan un horizonte Ap con un 2% de materia orgánica aproximadamente, muy bien humificada, y contenidos medios en hierro libre. La estructura, en este mismo horizonte, es de granular, generalmente gruesa, a poliédrica fina, que, en ocasiones, se hace laminar.

El horizonte B está total o casi totalmente descarbonatado. Texturalmente es un horizonte muy pesado, con franca acumulación de arcilla. Estructuralmente presenta una estructura poliédrica, a veces prismática.

No ocupan grandes áreas, pero son relativamente frecuentes en diversos puntos de la geografía de la provincia, así los encontramos en parte de las terrazas de Caniles, hacia el límite con la provincia de Almería, en las inmediaciones de Iznalloz, sobre la formación Alhambra, al este de Granada, en las proximidades de las localidades de Durcal y Padul...

Los valores de pH, determinados en agua, son siempre ligeramente alcalinos.

2.4.8.- **Cambisoles**

Son, junto con los Regosoles con los que forman asociación, los suelos de mayor predominio en la provincia. Esto es debido al clima y a la roca madre fundamentalmente.

Dentro de los Cambisoles los de mayor predominio son los cálcicos. Están ampliamente representados en el gran arco que, desde el límite de las provincias de Málaga y Córdoba, transcurre hasta el límite con las de Murcia y Almería y bordea Sierra Nevada por su cara norte. Además, estos suelos constituyen dentro de la provincia las áreas dedicadas al cultivo de cereales y de olivar.

Dentro del área de los Cambisoles cálcicos, se presentan en ocasiones Cambisoles crómicos, los cuales sólo aparecen de forma puntual.

Los Cambisoles eútricos y dístricos, prácticamente están circunscritos al área de Sierra Nevada y pequeñas zonas de influencia de la misma, es decir, zonas de predominio de materiales silíceos.

Se pueden subdividir en: Cambisoles cálcicos, Cambisoles eútricos, Cambisoles dístricos y Cambisoles gléicos.

Cambisoles cálcicos.- Se trata de suelos con perfil ABC con una profundidad media que oscila entre 40 y 100 cm.

El contenido en materia orgánica oscila entre el 2 y el 3% como valores medios. Texturalmente presentan amplias variaciones aunque predominan las texturas de limo arenosa a limo arcillo arenosa. Característica común en todos ellos es la presencia de carbonato cálcico, que en algunas ocasiones puede alcanzar valores considerables.

Se encuentran ampliamente distribuidos en la provincia, ocupando laderas de montañas en las proximidades de las múltiples sierras calizas; ocupan terrazas como la de Diezma-Huélago, la de Guadix-Baza y la de Cullar de Baza-Vertientes, así como cubetas, depresiones o cuencas cerradas.

Todos estos suelos son alcalinos, con valores de pH sobre 8. En ocasiones presentan ligeras cantidades de sales, heredadas de la roca madre.

Cambisoles eútricos.- En general son suelos totalmente descarbonatados, aún cuando existen zonas con pequeñas cantidades de carbonato cálcico, sobre todo en las proximidades a las sierras calizas, por lo que su presencia tiene necesariamente un carácter secundario. Aún cuando el suelo está totalmente descarbonatado, el calcio es el catión de cambio más abundante y el grado de saturación sobrepasa siempre el 50%.

Presentan un contenido en materia orgánica muy variable, existiendo con frecuencia suelos sumamente pobres en la misma que no alcanzan el 1%. Se trata sin embargo, de materia orgánica humificada.

No cubren grandes áreas, ya que la topografía sobre la que se sitúan es accidentada, por lo que pueden existir intensos fenómenos erosivos. Ocupan una extensa zona al sur de Sierra Nevada hasta el Mediterráneo. En pequeñas extensiones existen también en una zona próxima a Gor, en un área que atraviesa la carretera de Murcia a Granada, y en las inmediaciones de las Sierras Hinojora y del Madroñal, en Cúllar Baza.

Cambisoles dístricos.- Sólo están representados en las zonas más próximas a las cotas superiores de Sierra Nevada. Sólo se observan de forma puntual, no ocupan grandes extensiones.

2.4.9.- Suelos de Sierra Nevada. Tipos principales y características de los mismos

El macizo de Sierra Nevada puede ser dividido en dos grandes bloques: por un lado la orla carbonatada que, de forma discontinua, rodea al macizo, y por otro el núcleo cristalino constituido por rocas silíceas.

Los materiales calizos se localizan fundamentalmente al oeste y al suroeste de la sierra, y en ellos se engloban materiales muy variados como areniscas, limos, conglomerados, calizas, dolomías, calizo dolomías y mármoles dolomíticos. Esta variedad en el material original, unida a la de los demás factores formadores, condiciona la diversidad de suelos del área, que, sin embargo, presentan una serie de características comunes, de entre las que cabe destacar el pH neutro o básico y un complejo de cambio saturado, en el que los cationes dominantes son el calcio y el magnesio.

En los suelos desarrollados sobre limos, arenas y arenas margosas, la propia naturaleza del material hace que sean suelos profundos, poco pedregosos, relativamente ricos en materiales finos, por lo general carbonatados y de pH ligeramente básico a francamente básico. Todas estas propiedades, unidas a otras que a su vez estas condicionan, como capacidad de cambio relativamente elevada y buena disponibilidad de nutrientes, hacen que sean buenos suelos agrícolas con marcada vocación cerealista, ya que se trata, por lo general, de tierras de secano. Tanto la diversidad de cultivos como la productividad se incrementan notoriamente cuando se transforman en regadío.

Hoy los procesos erosivos han hecho desaparecer el horizonte de alteración de gran parte de estos suelos, con lo que el perfil se presenta homogéneo y sin ninguna diferenciación en profundidad. En función de que se presente o no este horizonte de alteración, los suelos se clasificarán como Cambisoles calcáricos o Regosoles calcáricos respectivamente.

Sobre conglomerados de pie de monte de diversas edades, con variaciones en el tamaño de los cantos, así como en el porcentaje en volumen y en la naturaleza de los mismos, que se reflejan igualmente en la matriz, por lo general carbonatada, se desarrollaron, durante el periodo del Würm, suelos muy diferentes de los que se forman en la época actual, y de los que quedan restos diseminados por toda la zona. Su formación pudo tener lugar durante las fases templadas y húmedas del periodo mencionado, por lo que estas especiales condiciones climáticas provocaron un fuerte lavado de los carbonatos contenidos en el material original, y su posterior acumulación a una determinada profundidad. Simultáneamente, o con un ligero desfase en el tiempo, las elevadas temperaturas, unidas a la pluviosidad, condicionaron una fuerte meteorización química del material de partida, con elevada formación de arcillas, que por su pequeño tamaño sufrieron un lavado en profundidad y posterior acumulación por encima del horizonte carbonatado, lo que originó la formación de dos horizontes superpuestos: árgico-cálcico. En las

subfases de intensa pluviosidad tuvieron lugar grandes arrastres que decapitaron el suelo primitivo, que quedo finalmente enterrado por nuevos depósitos, sobre los cuales, en el siguiente periodo de biostasia, se volvió a formar un suelo de características similares al anterior, y que, al igual que este, fue erosionado y enterrado por nuevos depósitos durante el siguiente periodo de rexistasia.

Semejante alternancia de periodos de biostasia rexistasia es la que ha condicionado la morfología de parte de estos conglomerados, tal y como hoy los conocemos. En ellos se puede observar una alternancia de materiales conglomeráticos separados por capas de material arcilloso de color rojo, que son los reductos de los primitivos horizontes de acumulación de arcilla u horizontes árgicos.

Junto a estos suelos con horizonte árgicos, que reciben el nombre genérico de Luvisoles, y asociados a zonas en las que la erosión borró todo vestigio de antiguos procesos evolutivos, el conglomerado se presenta más o menos fresco y los suelos se diferencian en función de que desarrollen o no un horizonte de alteración regido por los mismos o parecidos parámetros que actúan en los suelos desarrollados sobre limos, arenas y margas, por lo que se clasificarán también como Cambisoles calcáricos o Regosoles calcáricos, en función de la presencia o no del horizonte de alteración. La diferencia fundamental con los suelos anteriormente descritos estriba en la elevada pedregosidad, carácter heredado del material original, que dificulta mucho la germinación, y los hace menos aptos desde el punto de vista agronómico.

Sobre dolomías y mármoles dolomíticos fuertemente fracturados, y debido a la importante fracturación de estos materiales, el clima glacial por el que pasó la región produjo en su día una intensa trituración de los mismos, lo que favoreció la existencia de grandes arrastres y dio lugar a una densa red de drenaje, impidiendo el desarrollo de los suelos. Este desarrollo se ve también limitado por la elevada resistencia que presentan los materiales a los procesos de meteorización química, por lo que los suelos presentan texturas gruesas o muy gruesas.

En general se trata de suelos poco profundos y sin ninguna diferenciación de horizontes, a excepción de un pequeño horizonte superficial más o menos rico en materia orgánica, epipedón ócrico, . Junto a la textura gruesa, es de destacar una estructura poco desarrollada y una capacidad de cambio baja y saturada en calcio y magnesio. La falta de horizontes de diagnóstico hace que los suelos se clasifiquen como Leptosoles líticos, Leptosoles eútricos o Regosoles calcáricos, en función de que presenten un contacto lítico dentro de los primeros diez centímetros, dentro de los primeros treinta, o más profundo respectivamente. Únicamente en las zonas de vaguada, llanas o de pendiente muy débil, se puede observar la presencia, por debajo del horizonte superficial, de un horizonte de alteración enriquecido en materiales finos y más estructurado que el horizonte subyacente, con lo que el suelo adquiere la categoría de Cambisol calcárico. En los casos en los que la densidad de vegetación es mayor, es posible observar el desarrollo en superficie de un horizonte

fuertemente enriquecido en materia orgánica, relativamente potente y de coloración muy oscura, móllico, y que convierte al suelo en Leptosol réndrico, al presentar generalmente un contacto lítico dentro de los primeros treinta centímetros.

Un cuarto grupo de suelos se desarrolla sobre una gran variedad de materiales, la mayoría de los cuales son carbonatados, pero que se pueden dividir en dos grandes grupos: duros (calizas, calizo dolomías, dolomías y mármoles) y blandos (filitas, que suelen alternar con niveles de cuarcitas poco duras y de escasa potencia).

En general se presenta como una zona fuertemente erosionada con una intensa denudación de suelos, cuyas características están directamente relacionadas con las del material de partida. Sobre los materiales duros los suelos son esqueléticos, con una profundidad que no suele superar los diez centímetros, y que se clasifican como Leptosoles líticos; únicamente en las grietas existentes entre los afloramientos, en pequeñas vaguadas en zonas de acumulación de coluvios, los suelos se presentan algo más evolucionados y muestran una cierta variabilidad morfológica. En unos casos se observa el desarrollo de un horizonte de alteración de color pardo (cámbico), mientras que en otros el horizonte subsuperficial (árgico) se forma por acumulación de arcilla iluvial recubierta de una fina película de hierro férrico, lo que le da al horizonte una típica coloración rojiza. En superficie suele presentarse un horizonte ócrico, que es sustituido por un móllico, rico en materia orgánica en las zonas de mayor densidad de vegetación. En función de la combinación de estos cuatro tipos de suelos se clasifican como Cambisoles (ócrico-cámbico), Luvisoles (ócrico-árgico), Phaeozems (móllico-árgico o móllico-cámbico) y Leptosol réndrico (móllico).

Los materiales blandos, fundamentalmente filitas de tonalidades vinosas y gris azuladas, presentan una densa red de drenaje, motivada por su escasa resistencia a la erosión mecánica como por su impermeabilidad. Estas características, unidas a su elevada plasticidad, hacen que se produzcan fuertes deslizamientos en el seno de los materiales, por lo que los suelos se presentan muy erosionados y con un grado de evolución sólo incipiente. Se clasifican en su totalidad como Regosoles. La capacidad de uso de estos suelos es muy escasa debido a varios factores, entre los que el drenaje imperfecto y los riesgos de erosión son los más importantes.

El núcleo silíceo de Sierra Nevada está constituido por los materiales nevado-filábrides dentro de los cuales se pueden diferenciar, de forma genérica, los micasquitos grafitosos del Manto del Veleta, y los micasquitos feldespáticos del Manto del Mulhacén. Ambos tipos de materiales presentan una amplia variabilidad litológica pero esto no influye de forma significativa en los suelos, ya que las características de estos responden más bien a variaciones del clima, de la vegetación y del relieve. En concreto, las variaciones climáticas relacionadas con la altitud hacen que en este núcleo silicatado se puedan diferenciar, a su vez, cinco

grandes macro unidades de suelos, correspondientes a otras tantas franjas altitudinales.

La primera de ellas se localiza por encima de los 2.700-2.900 metros de altitud, se corresponde con el piso crioromediterráneo. Se presenta cubierta por nieve la mayor parte del año, y en ella las frías temperaturas invernales, unidas a la fuerte desecación estival, limitan los procesos de meteorización química, mientras que la meteorización física se ve favorecida por la alternancia de los procesos de hielo deshielo. La escasa meteorización química y los procesos erosivos del deshielo condicionan una predominancia de los afloramientos rocosos y de los pedregales en los que el desarrollo del suelo es prácticamente nulo, o en el mejor de los casos, incipiente, mostrando una textura gruesa, ausencia de estructura, y un grado de saturación muy bajo. Se trata por tanto de una unidad muy pobre en cuanto al desarrollo de los suelos, y de nula utilización agrícola o forestal.

La segunda de estas franjas se sitúa en cotas superiores a los 2.500 metros, pero inferiores a los 2.700 m, desarrollándose bajo unas condiciones climáticas también extremas, de tal forma que los procesos de meteorización química siguen estando muy limitados, y la alteración no es suficiente para el desarrollo de un horizonte B. En estas condiciones, y en los casos más favorables, los suelos desarrollan un epipedón úmbrico en superficie, que se sitúa sobre un material fuertemente fragmentado por los procesos de meteorización física, y en el que el contenido en arcilla es tan bajo y las bases tan escasas, que no se aprecia la formación de ningún tipo de estructura, quedando el material suelto. Este tipo de suelo es un Leptosol úmbrico, pero no es demasiado frecuente, ya que el horizonte subsuperficial, en la mayor parte de los casos, no cumple los requisitos de espesor y pasa entonces a ócrico, y el suelo a Leptosol dístrico. La utilidad agrícola y forestal de estos suelos es casi nula, y en cuanto a pastos, el principal problema sería las fuertes pendiente, por lo que la carga ganadera debería ser controlada con cuidado.

Entre los 2.000 y los 2.500 metros de altitud, las condiciones climáticas se suavizan lo suficiente como para que se observe un incremento en los procesos de meteorización química, desarrollándose un horizonte de alteración con una mayor liberación de elementos cromógenos (fundamentalmente hierro), y una mayor formación de arcilla. Estos constituyentes condicionan un mayor desarrollo estructural y una coloración más intensa, en comparación con el horizonte subyacente, en el que la meteorización química es menos. Sobre este horizonte cámbico suele desarrollarse un epipedón úmbrico que llevan a la clasificación del suelo como Cambisol húmico; si este epipedón no llega a desarrollarse, o si resulta erosionado, el suelo se clasifica como Cambisol dístrico. Cuando los procesos erosivos son de tal intensidad que no permiten la formación del horizonte cámbico, los suelos se clasificarán como Leptosoles úmbricos o Regosoles dístricos, en función de que presenten o no el epipedón úmbrico respectivamente. Tanto en esta franja como en la anterior es frecuente encontrar suelos ligados a determinadas posiciones topográficas, como son los Gleysoles. Estos suelos se localizan en depresiones endo y exorreicas, o en puntos donde se acumulan las aguas del

deshielo. Sus características están condicionadas por el hecho de estar saturados en agua durante gran parte del año, lo que provoca una continua extracción de hierro por las aguas ácidas, o una redistribución del mismo en el seno del perfil, según se trate de cuencas exorreicas o endorreicas, respectivamente.

En el caso de cuencas exorreicas (borreguiles), o en los puntos de surgencia de las aguas del deshielo (chorreras), la continua extracción del hierro le da al suelo una coloración gris uniforme, y cuando se seca aparecen manchas rojizas que se localizan en la zona, más o menos profunda, por donde discurren preferentemente las aguas de drenaje. En las cuencas endorreicas, la falta de drenaje lateral hace que no se produzca una extracción del hierro, sino una redistribución del mismo, apareciendo el suelo con una tonalidad grisácea y salpicado de manchas rojizas de hierro oxidado. Tanto en un caso como en otro son los procesos de oxidación-reducción, ligados a condiciones alternantes de aerobiosis-anaerobiosis, las que condicionan tanto la morfología y propiedades de los suelos como el cambio brusco de la vegetación que sobre ellos se asienta, dejando el paso a formaciones pratenses o herbazales mejor adaptadas a soportar los prolongados periodos de encharcamiento. Estos suelos son, pues, idóneos para pastos de montaña.

Un caso específico, que puede observarse en esta franja altitudinal, lo constituyen los afloramientos de rocas básicas, como las peridotitas del cerro de Almerz. Estos materiales son susceptibles de una meteorización química relativamente rápida, lo que da lugar en los suelos al desarrollo de un horizonte de alteración más o menos potente. En general presentan una coloración pardo rojiza intensa, una textura relativamente fina, una estructura bien desarrollada y un carácter eútrico, a pesar de encontrarse por encima de la cota de los 2.000 metros, que viene condicionado por la riqueza en bases del material original. Estos suelos se clasifican como Cambisoles crómicos, y en las zonas más afectadas por la erosión se asocian a Leptosoles líticos y eútricos. Intrínsecamente, estos suelos podrían tener un uso agrícola intensivo, pero su utilidad está limitada por las fuertes pendientes y su escaso espesor.

Una cuarta franja se sitúa por debajo de los 2.000 metros de altitud, y en ella están representados los pisos supra y mesomediterráneo. La línea divisoria entre ambos pisos, que se localiza en las proximidades de los 1.500 metros, no parece establecer diferencias apreciables en las características de los suelos que se sitúan por encima o por debajo de ella, exceptuando la mayor denudación de los suelos del piso mesomediterráneo, debido a que sus condiciones climáticas más suaves permiten una mayor implantación de cultivos, lo que lleva a una destrucción mayor del paisaje original, y pro tanto a una mayor desprotección de los suelos. Por sus condiciones climáticas más cálidas, en comparación con las unidades anteriores, en ésta se incrementan los procesos de alteración química, lo que condiciona la aparición de un horizonte cámbico con relativa frecuencia, morfológicamente similar al de la franja anterior, pero más desarrollado, y con un grado de saturación en todos los casos superior al 50%. Junto a este horizonte de alteración es frecuente encontrar, en las zonas de elevada densidad vegetal, un epipedón móllico, lo que

lleva clasificar los suelos como Phaeozems háplicos. Sin embargo, estos suelos no son los más abundantes, ya que en muchas ocasiones las actuaciones humanas han destruido el horizonte mólico de superficie, que queda entonces como ócrico, lo que lleva a catalogar los suelos como Cambisoles eútricos. En ocasiones, la erosión ha sido tan intensa, que también ha desaparecido el horizonte de alteración, con lo que el suelo pasa a denominarse Regosol eútrico. En casos extremos, cuando la roca se encuentra a menos de treinta centímetros de la superficie, el suelo se denomina Leptosol eútrico.

Esta unidad se encuentra también salpicada de Luvisoles crómicos, representantes de una época climática distinta de la actual, y que se han conservado a favor de situaciones topográficas más o menos protegidas de la erosión. Se distinguen fácilmente por sus coloraciones rojizas y sus texturas arcillosas. En la actualidad se encuentran parcialmente erosionados, de forma que únicamente se conserva parte del primitivo horizonte de acumulación de arcilla iluvial (árgico), que en la mayoría de los casos se encuentra enterrado por nuevos depósitos menos alterados, que han evolucionado a su vez dando lugar a los suelos característicos de la franja altitudinal, ya comentados.

Por último, dentro del piso mesomediterráneo, al norte-nordeste de la zona de estudio, se localiza la quinta franja altitudinal, caracterizada por desarrollarse sobre materiales coluviales y aluviales procedentes de la erosión de suelos situados a cotas más altas. En el caso de los depósitos coluviales, el material es más o menos uniforme en profundidad, aunque con una textura y pedregosidad variable en función de su localización. Este material es el que ha servido de roca madre a los suelos que se han formado sobre él, y que serían, en principio, muy similares a los de la anterior franja altitudinal. No obstante, las buenas condiciones físicas del suelo: elevada profundidad y buena permeabilidad, han hecho que toda la zona se encuentre cultivada, lo que ha provocado un incremento de los procesos erosivos con la consecuente desaparición del horizonte mólico, e incluso del cámbico, por lo que los suelos se clasifican mayoritariamente como Regosoles eútricos, asociados a pequeños reductos de Cambisoles eútricos. Los depósitos aluviales se diferencian de los anteriores, además de por ser mucho más recientes, por presentar bruscos cambios texturales en profundidad, debido a que se han formado por periódicas y sucesivas acumulaciones de materiales arrastrados por el agua. Las propiedades texturales y de composición de cada estrato estarán en relación con el régimen de deposición de cada periodo acumulativo y con las características de los materiales depositados, por lo que la variabilidad en profundidad no es únicamente textural, sino también de otros constituyentes, como la materia orgánica. Estos suelos se clasifican como Fluvisoles, y pueden presentarse también en las otras zonas estudiadas, pero en menos proporción.

2.5. SUELOS DE LA PROVINCIA DE HUELVA. TIPOS PRINCIPALES Y CARACTERÍSTICAS DE LOS MISMOS

La naturaleza de los suelos de Huelva viene ampliamente condicionada por la presencia del río Guadalquivir y por Sierra Morena.

Al sur de la provincia, y cerca de la desembocadura del río, la marisma, es dominada ampliamente por suelos salinos, casi exclusivamente Solonchacks.

Siguiendo una dirección aproximadamente SW-NE desde la costa y el tramo final del río, los materiales del Plioceno y Villafranquiense, condicionan la naturaleza de los suelos que se desarrollan sobre ellos. Por lo general existen materiales de naturaleza arenosa en superficie, con espesores desde centímetros hasta más de un metro; debajo el material es más arcilloso. Los suelos se diferencian por el espesor de la capa arenosa y la topografía del terreno (en algunas cubetas se retiene temporalmente agua).

Así, en la línea de la costa y en zonas próximas (Coto de Doñana y Mazagón), o allí donde la capa arenosa es muy espesa se encuentran arenosoles.

En situaciones de mayor aporte de materia orgánica (bosque), y/o cuando el nivel freático está próximo a la superficie han sido descritos Cambisoles y Gleysoles.

Lejos de la influencia del antiguo estuario del Guadalquivir, aproximadamente en la latitud de Huelva, y comprendiendo una amplia franja desde Portugal hasta la provincia de Sevilla, los materiales Plioceno-Villafranquiense, desarrollan suelos que han sido clasificados como Planosoles y Luvisoles.

Entre Sierra Morena y las zonas descritas anteriormente, se sitúan materiales terciarios con rocas fundamentalmente calizas (margas, calcarenitas, areniscas, etc.), desarrollando suelos muy similares a otros situados sobre materiales parecidos de Andalucía occidental.

Podríamos separar dos áreas: la situada al norte, limitada por la sierra y una línea imaginaria por los pueblos de Trigueros, Villarrasa, La Palma del Condado y Patema del Campo, y otra zona con materiales diferentes al sur de esta.

En la primera los materiales son fundamentalmente margosos, y los suelos predominantes son Calcisoles, Vertisoles y, más escasos, Cambisoles.

Al sur, donde dominan las calcarenitas se sitúan Calcisoles, Cambisoles, Regosoles y Luvisoles.

En Sierra Morena, sobre el extenso Carbonífero que se sitúa, sobre todo, en la zona más oriental, con litología de pizarras y conglomerados, los suelos dominantes son Leptosoles líticos. El escaso desarrollo de estos suelos está condicionado por la naturaleza de las rocas y las pendientes. En alguna situación privilegiada puede haber Cambisoles.

La franja volcánica se encuentra dominada por materiales fundamentalmente ácidos y de difícil alteración (lavas ácidas, riolitas, etc.). Este hecho, unido a las fuertes pendientes, hace que el suelo más frecuente sea el Leptosol lítico, con Cambisoles en zonas protegidas.

Las superficies en las que afloran lavas básicas, con minerales más alterables, el desarrollo del suelo es mayor y es el Cambisol el suelo más frecuente.

Próximo a la provincia de Sevilla se sitúa una amplia zona granítica. Los suelos desarrollados en estas posiciones son bastante arenosos, con un horizonte C muy profundo y casi todos clasificables como Cambisoles.

Por último tenemos el área de Aracena, donde predominan las rocas metamórficas.

En pizarras filíticas, cloríticas, etc., el suelo dominante es de nuevo el Leptosol lítico. En ello influye, además de la pendiente y la naturaleza del material, la esquistosidad de este, que hace que el suelo tenga una gran tendencia a moverse en la ladera. Sin embargo, en situaciones especiales, sobre estos materiales se sitúan horizontes de Luvisoles crómicos pertenecientes a suelos antiguos decapitados (tienen caolinita), recubiertos por un horizonte pardo de suelo actual (con mineralogía similar a la roca), en parte transportado por la ladera.

En cualquier caso, y para fines clasificatorios, pueden considerarse como Luvisoles.

Las calizas muy cristalinas que se sitúan en las partes más altas de esa sierra, desarrollan Luvisoles probablemente antiguos. Sin embargo, la humedad del clima actual, y una vegetación de castaños, favorece el empardecimiento y la formación de Cambisoles. Destaca en estos suelos el alto contenido en hierro y manganeso.

2.6. SUELOS DE LA PROVINCIA DE JAÉN. TIPOS PRINCIPALES Y CARACTERÍSTICAS DE LOS MISMOS

2.6.1.- **Leptosoles**

Leptosoles líticos.- Suelos de perfil A-R, limitados en profundidad por una roca continúa y dura a menos de 10 cm de la superficie.

Son característicos de zonas escarpadas sometidas a una fuerte erosión que rejuvenece constantemente el suelo.

Leptosoles réndricos.- Suelos orgánicos de montaña, con un horizonte mólico en superficie y material calizo, con más del 40% de calcio equivalente.

Están escasamente representados en la provincia, sólo en posiciones resguardadas de la erosión y con microambientes generalmente más húmedos que los de las zonas circundantes.

2.6.2.- **Vertisoles**

Aparecen en las vaguadas o depresiones, sobre coluvios de margas de gran potencia enriquecidos en arcillas. La pedregosidad superficial es nula y están dedicados en la mayoría de los casos, al cultivo de cereales, algodón y girasoles.

El perfil es de tipo A-C o A-B-C, donde el B presenta un mayor contenido en arcilla y un color más pardo.

Tienen una alta capacidad de retención de agua, pero, cuando se secan, presentan grades grietas de al menos, un centímetro de ancho y 50 cm de profundidad.

La fina textura del material original, su riqueza en esmectitas y la posición topográfica, son las que condicionan fundamentalmente el desarrollo y distribución de los suelos.

Al localizarse en el último tercio de las pendientes o en las zonas deprimidas recogen tanto las arcillas de las zonas más altas como las aguas de escorrentía cargadas en bases. Como las tasas de infiltración son escasas tienden a acumularse y favorecen la transformación de minerales iliticos en esmectíticos.

Son muy frecuentes en la Depresión del Guadalquivir, en la comarca agrícola de La Loma, aunque pueden aparecer en otros puntos de la provincia.

2.6.3.- Fluvisoles

Se desarrollan en las orillas de los ríos y, dependiendo de los materiales por los que atraviesan se diferencian en eútricos y calcáreos.

Se sitúan en zonas llanas o casi llanas, separados por taludes de diferentes pendientes. Son suelos muy fértiles, dedicados al cultivo de productos hortícolas y algodón.

Los Fluvisoles eútricos aparecen en las orillas de los ríos que atraviesan los materiales metamórficos del norte de la provincia. Estos ríos circulan por cuencas muy encajadas y dejan un estrecho valle en sus riberas.

El perfil es de tipo A-C, teniendo el horizonte A buena actividad biológica y debajo, sucesivos horizontes C que presentan pequeñas capacidades de cambio que en ocasiones pueden llegar a ser limitantes.

Los Fluvisoles calcáricos son similares a los anteriores pero el perfil tiene una mayor potencia. El horizonte A tiene un pH alcalino y una buena actividad biológica, mientras que los horizontes C suelen ser limosos y masivos.

En las terrazas más antiguas puede aparecer un horizonte intermedio de color más rojizo y mayor desarrollo de estructura. Este horizonte puede llegar a ser Cámbico y el suelo sería entonces un Cambisol cuyas características veremos a continuación.

En la fracción arcilla la ilita y la montmorillonita son las más abundantes. También son frecuentes los interstratificados consecuencia del proceso de transformación de ilita en montmorillonita en medios alcalinos.

2.6.4.- Arenosoles

Sus principales características son su textura, arenosa, y la gran potencia de su perfil.

Se desarrollan sobre coluvios de granito en zonas de pendientes inferiores al 15 % o sobre areniscas miocénicas. Pueden presentar un perfil de tipo A-C o A-B-C, no cumpliendo el horizonte B los requisitos de Cámbico a pesar de tener un color más rojizo.

Soportan un cultivo de olivar o una vegetación natural de tipo nitrófilo.

2.6.5.- Regosoles

Regosoles calcáricos.- Son abundantes en el centro y el sur de la provincia. Presentan un perfil de tipo A-C o A-B-C de escaso desarrollo con un complejo de cambio saturado siendo el calcio y el magnesio los cationes dominantes. La escasa

profundidad del perfil determina que la capacidad de retención de agua sea de media a baja.

Se diferencian tres tipos por su origen: Los que proceden de margas miocénicas, los que lo hacen de triásicas y los que son el resultado de la actuación de procesos erosivos sobre suelos más evolucionados tipo Cambisol.

Los desarrollados sobre margas triásicas suelen tener 20 cm de profundidad y pueden presentar yeso incluso en superficie.

Los que proceden de procesos erosivos se ubican en pendientes fuertes, más del 30 %, de las Sierras Béticas o también a veces en zonas llanas como los cartografiados al este de Quesada.

En los desarrollados sobre margas la ilita es el mineral de arcilla dominante seguido de esmectitas, con clorita y caolinita minoritarios.

Los que se dedican al cultivo suelen desarrollar suela de labor que, por la gran cantidad de esmectita, se puede agrietar en el periodo seco.

Regosoles eútricos.- Se desarrollan sobre esquistos, micasquistos, cuarcitas y granito. Son pedregosos y de pocos cm de profundidad.

También pueden proceder de materiales coluviales y entonces el horizonte A es más profundo y más rico en materia orgánica.

Los desarrollados sobre granito se sitúan en pendientes superiores al 25 % y bajo una vegetación de encinares adhesados. No son muy profundos y presentan texturas gruesas por lo que la reserva de agua es baja y condiciona periodos prolongados de sequía. El pH es inferior a 6. La capacidad de cambio es baja y el catión mayoritario es el calcio.

2.6.6.- **Kastanozems**

Son suelos muy similares a los Leptosoles réndricos pero con un contenido en carbonatos inferior al 40 %. Tienen altos contenidos en materia orgánica, nitrógeno, potasio y fósforo, son pues suelos muy fértiles.

2.6.7.- **Phaeozems**

Phaeozems calcáricos.- Este tipo de suelo se desarrolla en las laderas y pie de monte umbríos de las sierras dolomíticas o calizas. Están en las posiciones más protegidas de la erosión formando bolsadas irregulares muy pobladas de vegetación.

El perfil, muy profundo, es de tipo Ah-Bw-C. El horizonte Ah es muy oscuro, muy activo biológicamente, y con una alta capacidad de cambio. Por su

parte, el horizonte Cámbico, también está saturado en bases, pero es de espesor variable, textura más fina y menos activo biológicamente.

Phaeozems háplicos.- Se desarrollan sobre coluvios de pizarras, micasquistos o granitos.

Tienen también una fuerte actividad biológica en el horizonte Ah.

2.6.8.- **Calcisoles**

Se desarrollan sobre margas, areniscas o alternancia de ambas. También, aunque de forma menos frecuente, se pueden desarrollar sobre costras calizas, arcillas triásicas y conglomerados.

El carácter diferencial de estos suelos es la presencia de un horizonte cálcico con más del 40% de CaCO_3 . En la fracción arcilla domina la ilita.

En muchas ocasiones, debajo del horizonte Ap, se desarrolla una suela de arado que a veces llega a limitar la infiltración de agua.

En las superficies más antiguas presentan fuertes acumulaciones de carbonato cálcico que en muchas ocasiones están cementadas y forman horizontes petrocálcicos.

2.6.9.- **Luvisoles**

Son suelos muy antiguos, que dan al paisaje una policromía variada y peculiar. El horizonte árgico, característico de estos suelos, suele estar debajo de un horizonte ócrico superficial.

Los Luvisoles cálcicos presentan un horizonte cálcico o petrocálcico debajo del árgico. Suelen estar dedicados al cultivo de cereales, algodón y olivar. No tienen este tipo de suelos un contenido muy alto en materia orgánica, pero sí una gran capacidad de cambio debido al alto contenido en arcilla.

Los Luvisoles crómicos se ubican en pendientes variables, de escarpadas a suavemente inclinadas, y no suelen estar cultivados.

Los Luvisoles álbicos se desarrollan sobre coluvios de cuarcitas. El terreno es escarpado o moderadamente escarpado y la vegetación es más espesa que en otros suelos. Los suelos son en general pedregosos y presentan una capacidad de cambio muy baja en superficie.

Presentan un perfil modal Ah-E-Bt-C, en los que el horizonte E es más claro, de textura arenosa, con menos contenido en materia orgánica y menor capacidad de cambio.

En los Luvisoles de esta provincia los minerales de arcilla mayoritarios son la ilitas y en mucha menor cantidad, montmorillonita.

2.6.10.- Cambisoles

Son muy abundantes y pueden diferenciarse cinco tipos todos ellos caracterizados por presentar un horizonte Cámbico.

Los Cambisoles eútricos están saturados en más del 50% pero no presentan carbonato cálcico.

Los Cambisoles cálcicos presentan un complejo de cambio saturado en calcio como catión dominante seguido de magnesio. El calcio se distribuye de forma homogénea en el perfil pero no da lugar acumulaciones.

En ocasiones los Cambisoles cálcicos proceden de antiguos Luvisoles erosionados. En estos casos sobre ellos se desarrolla una vegetación de gramíneas xerofíticas, los demás suelen estar dedicados al cultivo de olivos.

La potencia del horizonte Cámbico está relacionada con la roca madre y la posición fisiográfica del perfil.

Los Cambisoles crómicos se desarrollan sobre materiales triásicos a partir de pizarras y cuarcitas paleozoicas. Los colores de pardo oscuro a rojo y las texturas arcillosas son sus propiedades distintivas.

De forma puntual aparecen cambisoles vérticos. La gran cantidad de arcilla de estos suelos los hace masivos y muy duros.

También de forma puntual aparecen los Cambisoles gléycos con un perfil de tipo Ap-Bw-Cg, en el que el horizonte C, mezcla de micasquitos y cuarcitas, presenta abundantes manchas de color ocre y azuladas consecuencia de su hidromorfia.

2.6.11.- Unidades Cartográficas

En la provincia de Jaén se pueden diferenciar cuatro unidades geoestructurales: Sierra Morena, Depresión del Guadalquivir, Cordilleras Béticas y Depresiones semiáridas del Suroeste. Vamos a tener en cuenta estas unidades para distribuir geográficamente los suelos.

2.6.11.1 *Sierra Morena*

La distribución de los suelos en esta unidad viene determinada por el material geológico, el relieve y la erosión fundamentalmente. Así, sobre pizarras, la pérdida de la vegetación natural ha promocionado la erosión de suelos hasta

Regosoles eútricos y en las zonas más expuestas Leptosoles líticos, sin embargo en las más protegidas son los Cambisoles los suelos dominantes.

Cuando la pizarra se intercala con cuarcita, En la frontera con Ciudad Real, y en zonas con vegetación natural, esta protege de la erosión y aparecen suelos más evolucionados, Cambisoles y Luvisoles, o con horizontes orgánicos más desarrollados, Phaeozems. En más escarpadas son Leptosoles líticos y Regosoles los suelos predominantes.

Existen áreas en las que la pizarra alternan con cuarcitas y areniscas cuarcíticas. Constituyen unidades de suelos pedregosas aunque cultivadas. Los suelos más abundantes en estas zonas son Cambisoles y Regosoles, pero cuando afloran las areniscas, los Luvisoles desplazan a los dos tipos anteriores.

En la transición entre pizarras y granitos, donde ambos afloran de forma discontinua se localizan Cambisoles y Regosoles eútricos con pequeñas zonas de Luvisoles crómicos y Phaeozems háplicos, sobre pizarras, y Regosoles eútricos con Arenosoles álbicos y Cambisoles eútricos en zonas puntuales sobre granitos.

Sobre granito los suelos más abundantes son Arenosoles con Cambisoles como suelos más evolucionados y Regosoles en zonas de menor evolución. La pendiente y el carácter arenoso, que limita la retención de agua, determina la vegetación y/o el uso del suelo y por tanto su conservación o evolución.

En la parte más alta de los cerros, sobre rañas, donde permanece la vegetación natural predominan los Luvisoles crómicos y los Cambisoles. Las zonas llanas dedicadas al cultivo del olivar, se han degradado en algunos puntos originando Regosoles.

En la zona de Sierra Morena, debido a la naturaleza de los materiales, los Fluvisoles son eútricos, con inclusiones en lugares próximos a los cauces de Regosoles y Cambisoles eútricos.

2.6.11.2.- *Depresión Del Guadalquivir*

El relieve ondulado de esta unidad viene determinado por el material geológico, margas de distintas edades, y los cerros testigo, donde se ubican las poblaciones, están formados por areniscas, más resistentes y que permiten la diferenciación de estos escarpes.

En las zonas llanas o casi llanas de valles fluviales y vaguadas se acumulan materiales finos procedentes de las zonas próximas, y dan lugar a Vertisoles y Cambisoles vérticos.

En relieves con pendientes entre el 12 y el 20% dominan los Regosoles calcáricos. En algunos puntos también son representativos los Vertisoles crómicos.

Una unidad de suelos muy extendida en la zona es la constituida por Cambisoles y Regosoles calcáricos y Calcisoles háplicos y pétricos. Están asociados a diversos relieves, aunque todos ellos suaves, y a todos los materiales presentes, margas, areniscas, arcillas triásicas etc.

En posiciones llanas, sobre materiales del Trias, derrubios calizos, glacia, etc., aparecen Luvisoles y Cambisoles. Los Luvisoles se sitúan por encima de los 800 m, y por debajo de esta altitud, predominan los Cambisoles originados a partir de los Luvisoles.

En general están dedicados al cultivo del olivar.

Los Fluvisoles calcáricos son el resultado de los depósitos de materiales calcáreos arrastrados por los ríos, y se sitúan en las terrazas más próximas al cauce de los mismos. En las terrazas más antiguas los suelos evolucionan a Cambisoles y Regosoles.

2.6.11.3.- *Cordilleras Béticas*

Se trata de una unidad de gran extensión y gran complejidad tanto por la diversidad de materiales que afloran, calizas jurásicas, margas, terrenos triásicos y zonas dolomíticas, como por la diversidad de pendientes, que oscilan desde terrenos llanos o casi llanos en la cima de las montañas, cársticas, a pendientes superiores al 50%.

Los Cambisoles cálcicos, Regosoles calcáreos, Leptosoles líticos con inclusiones en cantidades variables de Leptosoles réndricos y Phaeozems calcáreos son los suelos más abundantes.

La posición que ocupen depende sobre todo de lo severa que haya resultado la erosión, así en las zonas más altas y accidentadas se localizan fundamentalmente Leptosoles líticos. Sobre materiales blandos aparecen Regosoles y, en lugares de coluvios, se desarrollan horizontes Móllicos que dan lugar a Phaeozems, la mayoría de las veces bajo restos de encinar antiguo.

Sobre materiales del Trias, en las zonas de glacia, en posiciones llanas, aparecen Luvisoles crómicos, casi siempre junto a Cambisoles cálcicos. Estos últimos tienen un color rojizo heredado de Luvisoles antiguos hoy terrificados.

En los alrededores de Santiago de la Espada se localiza una altiplanicie en la que existe una gran variedad de materiales, dolomías, calizas, calizas bioclásticas, margas, margocalizas y areniscas, da lugar a distintos tipos de suelos.

Así, en las zonas elevadas se desarrollan Regosoles calcáreos asociados a Leptosoles líticos. En las zonas de media pendiente aparecen Regosoles calcáreos

asociados a Cambisoles cálcicos. En las zonas de pie de monte existen Cambisoles con el horizonte A y Bw decarbonatado. Por último, en las vaguadas, se localizan Cambisoles profundos decarbonatados.

Los Leptosoles réndricos, también presentes en la zona, se suelen asociar a materiales dolomíticos o margosos.

2.6.11.4.- *Depresiones Semiáridas del Suroeste*

El paisaje de esta zona se asemeja al de los bad lands de Guadix y del SE murciano. Los ríos discurren por tierras altas salpicadas a menudo por pequeños cerros triásicos que emergen de las margas miocénicas.

Estos materiales se elevan gradualmente hacia el sur, hasta llegar a la sierra de Carzola y Segura, como terrenos suaves y colinados.

A lo largo de los ríos se localizan terrazas anchas y simétricas dedicadas al cultivo de olivos y cereales.

Los suelos predominantes son Regosoles calcáreos y Leptosoles líticos. A veces desarrollados sobre aportes fluviales recientes por lo que a veces podrían considerarse como Fluvisoles incipientes.

El suelo dominante es el Regosol calcáreo, con o sin yeso y con frecuentes intercalaciones de afloramientos rocosos.

2.7. SUELOS DE LA PROVINCIA DE MÁLAGA. TIPOS PRINCIPALES Y CARACTERÍSTICAS DE LOS MISMOS

2.7.1.- Antrosoles

De acuerdo con FAO (1988), los Antrosoles existentes en la provincia de Málaga corresponden a áricos, cumúlicos y úrbicos. No obstante en la nueva nomenclatura de suelos propuesta para esta unidad por la ISSS-ISRIC-FAO (1996), serían Antrosoles irrigricos, cumúlicos y órticos. Los primeros se definen sobre la base de poseer un horizonte átrico irrigrico, por mostrar evidencias de largos periodos de riegos con aguas ricas en sedimentos. Presentan deyecciones de lombrices y más de un 0,5% de C.O.. Los segundos tienen un horizonte Antrico, térrico o Plaggen.

Los Antrosoles áricos, son aquellos que presentan restos de horizontes de diagnostico debido a la profundidad de cultivo. Fundamentalmente este tipo de suelos en la zona está caracterizados por las repoblaciones de pinos, realizadas para evitar la degradación erosiva del suelo, con apartamiento y mezcla de materiales del suelo, que se ha realizado con maquinaria pesada. Están representados en zonas dispersas pero quizás sea el área más típica la que corresponde al Cerro del Hinojar, en la hoja de Marbella.

Los antrosoles cumúlicos, muestran una acumulación de sedimentos con una textura que es franco arenosa o más fina, con una potencia superior a 50 cm, y que generalmente son el resultado de largos y continuos periodos de irrigación. En la provincia de Málaga son característicos los que se encuentran en los términos de Igualeja y Pujerra, que están dedicados al cultivo de castaños. También aparecen en Istán, donde alternan los olivos y los cítricos.

Como Antrosoles cumúlicos, se han diferenciado aquellos que se encuentran localizados en extensas zonas ajardinadas, en las que el suelo ha sido transportado, mezclado y adicionado de diferentes tipos de productos fertilizantes. El suelo resultante es una mezcla de materiales procedentes de epipedones, horizontes subsuperficiales y, en algunos casos, restos de materiales procedentes de la construcción. También entrarían en esta tipología aquellos suelos fabricados para el establecimiento de campos de golf y que están cubiertos por una capa de césped. Todas estas tipologías, se distribuyen a lo largo de la franja costera correspondiente a la hoja topográfica de Marbella, donde se encuentran la mayoría de las urbanizaciones, junto a las de Málaga, Vélez Málaga y Torremolinos.

En general son suelos profundos, con textura franca o franco arcillosa, bien estructurados y con una secuencia de horizontes tipo AC.

Desde el punto de vista analítico, están caracterizados por un pH neutro con tendencia a la alcalinidad, ya que aunque los materiales originales son muy variados, la mayoría de estos suelos están contaminados por cantidades variables de

CaCO₃ procedentes de los enclaves calizos y marmóreos existentes en los alrededores, lo que confiere al complejo de cambio una saturación en calcio, siendo el magnesio el segundo catión en importancia; localmente, por la influencia del riego con aguas con elevada concentración salina, el sodio del complejo de cambio puede estar presente en cantidades significativas, lo que se traduce en un aumento de la conductividad del extracto de saturación por encima de los 2 dS/m.

Los valores de C.O., N y nutrientes, son elevados en los horizontes superficiales, descienden bruscamente en los horizontes subsuperficiales. La relación C/N oscila entre 12 y 14, para los horizontes A y sube en los horizontes C debido al menor contenido en N en ellos.

Los valores de capacidad de intercambio catiónico son altos al ser también alto el contenido de materia orgánica y el contenido en arcillas de tipo esmeclítico.

La capacidad de retención de agua es elevada, por la mejora de las condiciones físicas, fisicoquímicas y químicas del suelo del que preceden, además de la notable profundidad que poseen.

2.7.2.- Leptosoles

Son suelos que están limitados dentro de los primeros 30 cm por roca y están ampliamente distribuidos en la provincia, de manera que son suelos mayoritarios en la misma, acompañados normalmente por Regosoles calcáreos y Calcisoles pétricos.

Dentro de los Leptosoles, en la provincia de Málaga, se encuentran representados todos los tipos, líticos, réndricos, móllicos, úmbrico y eútricos. Se localizan principalmente en las hojas de Marbella, Ronda, Coín, Velez Málaga y Ardales.

Destacan dos tipos principales: los Leptosoles eútricos y los Leptosoles líticos.

Leptosoles líticos.- Están bien representados en la provincia y sobre diversos materiales: calizas, filitas, peridotitas y grauwas en las zonas de influencia del complejo maláguide.

Se localizan en las sierras más abruptas y montañosas, Sierra de las Nieves, Sierra Bermeja, Sierra Blanca, etc. También se encuentran en las laderas con fuertes pendientes, donde los fenómenos erosivos son más intensos.

Sólo poseen un horizonte ótrico que descansa de forma brusca sobre el material lítico. En las calizas y mármoles aparecen fracturas por donde penetra parte del horizonte A; cuando los materiales son de naturaleza filítica el material se hace coherente a partir de los 10 cm.

La vegetación, muy escasa, está diseminada y ocupa los espacios que deja libres el material lítico. Se caracteriza por un césped almohadillado en las zonas más húmedas y ralo en las de mayor sequedad. Puede existir también algún tomillar-retamar, con esparto y alguna encina dispersa de pequeño porte, en las zonas de mayor desarrollo edáfico, mientras que en las zonas de fuertes pendientes aparecen pinos.

La textura de estos suelos es franco arenosa, tienen escaso contenido en materia orgánica, pH neutro, los desarrollados sobre peridotitas, y alcalino para los que evolucionan sobre calizas, mármoles o calcofilitas. El complejo de cambio está dominado por el calcio y magnesio, la capacidad de cambio es baja y baja también la capacidad de almacenamiento de agua.

Los Leptosoles móllicos, réndricos y úmbricos, aunque presentes en la provincia de Málaga, siempre ocupan extensiones muy pequeñas e incluso no cartografiables.

Leptosoles eútricos.- El material sobre el que se desarrollan es muy variado, calizas, mármoles, calcofilitas, filitas, grauwas, gneis, peridotitas, etc., de ahí que aparezcan en puntos muy distintos de la provincia.

Se encuentran distribuidos en áreas montañosas, escarpadas, con vegetación forestal de repoblación de pinos, o una vegetación natural de monte bajo con jaras, romero, aulagas, etc. Presentan una erosión hídrica de moderada a fuerte y la morfología del perfil se caracteriza por un horizonte A ótrico que descansa sobre un material lítico, fracturado en unos casos y saprolitizado en otros.

La textura de estos suelos es muy variada, debido a la diversidad de materiales, pero son frecuentes las texturas franco arcillosas o más finas, con una cantidad de elementos gruesos menor del 30%; por el contrario, el contenido en gravas, es generalmente muy alto, y su naturaleza está en consonancia con la roca original; asimismo, la cantidad de piedras y la rocosidad, son, al menos, abundantes.

Los valores de pH son también variables, pero de moderadamente ácidos hasta moderadamente alcalinos. El complejo de cambio está saturado en todos los casos y dominado por el calcio o por el magnesio. El sodio siempre es minoritario lo que justifica la conductividad eléctrica del extracto de saturación siempre muy baja; por el contrario, la capacidad de cambio catiónico, es siempre alta o muy alta.

Su capacidad de retención de agua es relativamente alta, condicionada por la cantidad de arcilla existente en el suelo, pero la cantidad de agua utilizable por las plantas es pequeña por la misma razón, ya que la arcilla retiene el agua con suficiente fuerza como para alcanzar el punto de marchitamiento, además de afectar el pequeño espesor de estos suelos.

Los contenidos en materia orgánica son de medios a altos y son suelos decarbonatados o con pequeño contenido en CaCO_3 .

2.7.3.- Vertisoles

Son suelos que presentan un porcentaje de arcilla mayor del 30%, desarrollando grietas o fisuras de, al menos, 50 cm de profundidad y 1cm de ancho, con slickensides que se entrecruzan o cuñas o agregados estructurales paralelepípedicos.

Se desarrollan sobre materiales ricos en arcilla (margas y arcillas) y en posiciones topográficas de planicie, depresión o fondo de valle. Aparecen fundamentalmente en las hojas de Ayora, Ardales, Campillos, Antequera y Archidona.

Se distinguen dos tipos principales: Vertisoles cálcicos y Vertisoles eútricos.

Vertisoles cálcicos.- Se caracterizan por presentar coloraciones muy oscuras, incluso negras, y texturas finas, con porcentajes en arcilla cercanos al 50%. Esto condiciona un mal drenaje y la deficiente circulación de agua y aire que provocan síntomas de asfixia radicular en los cultivos.

El contenido en materia orgánica es alto y muy uniforme en toda la profundidad del perfil, al igual que el contenido en carbonato cálcico. La capacidad de intercambio catiónico es alta, pero no tanto como cabría esperar por su alto contenido en arcillas y materia orgánica. En el complejo de cambio el catión dominante es el calcio, que lo satura, siguiendo en importancia y en este orden, por magnesio, potasio y sodio. Cuando aumenta la conductividad del extracto de saturación hasta valores próximos a 4 dS/m o mayores, aún siendo el calcio el mayoritario, ahora lo sigue en importancia el sodio, magnesio y potasio. El pH de estos suelos oscila de mediana a moderadamente básico. El contenido relativo de nitrógeno, fósforo y potasio se encuadra dentro de valores normales.

Vertisoles eútricos.- Presentan coloraciones gris oscuro, pardo oscuro o negro, y texturas medias y finas, con porcentajes de arcilla mayores del 40% y escasas gravas. El contenido en materia orgánica oscila de moderado a alto y el CaCO_3 alcanza valores elevados, en torno al 15%. La capacidad de intercambio catiónico varía de moderada a alta. El complejo de cambio está saturado por calcio, con cantidades poco significativas de magnesio, sodio y potasio, en este orden. A veces disminuye el contenido de calcio de cambio, que no llega a saturar el complejo, aunque permanece como catión dominante; en estos horizontes la cantidad de magnesio y sodio aumenta, circunstancia que viene acompañada de un aumento parejo de la conductividad eléctrica del extracto de saturación. Los valores de pH oscilan de mediana a moderadamente básicos y el contenido relativo de nitrógeno, fósforo y potasio se encuadra dentro de valores de bajos a normales, muy bajo y alto, respectivamente.

2.7.4.- **Fluvisoles**

Caracterizan las numerosas vegas existentes en la provincia de Málaga. Aunque su distribución geográfica es relativamente amplia, su extensión es en todos los casos pequeña, debido en gran parte al deterioro que han sufrido por la importante especulación del suelo en toda la zona costera.

Dentro de estos suelos se incluyen: las áreas de depósitos aluviales recientes, generalmente cultivadas, y los lechos gravosos del cauce seco de las ramblas que se utilizan como canteras para la producción de áridos.

Según la clasificación de la F.A.O. (1988), corresponden a Fluvisoles calcáricos y eútricos, dependiendo que sean calcáreos o no al menos entre los 20 y 50 cm de profundidad.

Poseen un porcentaje en gravas muy pequeño, tanto en superficie como en profundidad, si bien aumenta con esta. La textura varía desde arenosa franca a franco arcillo arenosa, existiendo una relación directa entre la textura y el contenido en gravas.

El complejo de cambio está en todos los casos saturado en calcio, con cantidades medias de magnesio, mientras que los contenidos de sodio y potasio tienen valores muy bajos.

Son relativamente ricos en carbono orgánico, sin una distribución irregular clara de este componente, pero si de la relación C/N, que llega a tener unas variaciones muy bruscas sobre todo en profundidad.

Los valores que alcanzan la capacidad de cambio catiónico y la retención de agua son moderadamente elevados, ya que los mismos están relacionados con la cantidad de arcilla y de materia orgánica, salvo en aquellos horizontes en los que el porcentaje de arena es muy alto.

2.7.5.- **Solonchaks**

Afortunadamente son suelos que se presentan en muy pequeña extensión en la provincia, de forma que solo existe una pequeña mancha en la hoja de Archidona.

Pueden estar en fase lítica. Tienen textura franca, bajo contenido en materia orgánica y nutrientes. El valor de la capacidad de cambio es pequeño y el complejo está saturado en sodio y calcio.

La conductividad del extracto de saturación es muy alta (>50dS/m) y el pH inferior a 8, conservando un buen desarrollo estructural debido al porcentaje de cloruro sódico y de carbonato cálcico

2.7.6.- Gleysoles

Son suelos con propiedades hidromórficas dentro de la profundidad de diagnóstico, debidas al estancamiento constante por agua de lluvia, la mayoría de los años, manifiestas por la existencia de manchas herrumbrosas y decoloraciones por reducción de hierro, en el horizonte Cg.

Existen dos tipos de Gleysoles según tengan un horizonte cálcico o gypsic (Gleysoles cálcicos) o que sólo presenten un horizonte ócrico saturado en bases al que subyace el horizonte g (Gleysoles eútricos).

En el caso de los Gleysoles cálcicos hay que distinguir entre aquellos localizados en vaguadas mal drenadas, ubicadas en zonas hundidas, terrazas, fondos de valle, etc., y una segunda que se localiza en las dolinas cársticas de la zona elevada dentro del Trías de Antequera.

Son suelos muy arcillosos, de colores grises oscuros los netamente cálcicos o eútricos y rojizos los gypsic, pudiendo además presentar grietas, cuando secos, los primeros, mientras que las unidades yesíferas son más masivas.

No se cultivan debido a los períodos con sobresaturación de agua, estando ocupados por distintas comunidades vegetales propias de estos medios.

2.7.7.- Regosoles

Es un grupo de suelos que proceden de materiales no consolidados, excluyéndose los que tienen una textura gruesa o los que presentan propiedades flúvicas que se incluyen en otros grupos.

Dentro de la provincia de Málaga se pueden reconocer tres tipos: dístricos, calcáricos y eútricos.

Regosoles dístricos.- Presentan un horizonte A con un grado de saturación en bases menor del 50%.

Solo se observan en la hoja de Marbella y se caracterizan por desarrollarse sobre un material original constituido por gneises o esquistos. Solo los encontramos en Sierra Real y en el límite sur de la hoja ligados a alcornocales; también aparecen pequeñas manchas al norte de la presa de la Concepción. La pendiente sobre la que se presentan estos suelos es ligera y la secuencia de horizontes es AC1C2.

Regosoles calcáricos.- Son calcáreos entre los 20 y 50 cm superficiales; presentan un perfil de tipo AC con una amplia variabilidad, de unos suelos a otros, en la cantidad de gravas y piedras existentes tanto en la superficie como en el interior del perfil; también es variable el contenido en carbono orgánico, sobre todo en los

horizontes superiores, al estar relacionados con la vegetación que soporta el suelo; la textura varía de franco arenosa a franco arcillosa.

El complejo de cambio está siempre saturado por el ion calcio. El pH, en general, es moderadamente alcalino, aumentando en profundidad, pero sin llegar a valores francamente alcalinos debido a que tanto el magnesio como el sodio, sobre todo este último, están en cantidades muy minoritarias, así como el potasio que solo aumenta un poco en los horizontes superficiales de los suelos. Los otros macronutrientes (nitrógeno y fósforo) están también en cantidades pequeñas en los suelos que no están cultivados, mientras que en los cultivados, el nitrógeno aumenta en los horizontes superficiales, mientras que el aumento del fósforo es moderado.

La conductividad del extracto de saturación es baja en todos los casos, no así el contenido en carbonatos que es moderadamente alto, pero sin alcanzar el 40%, asimismo la capacidad de retención de agua utilizable por las plantas es alta, debido fundamentalmente a que son suelos profundos; no así la capacidad de cambio catiónico, que es baja, aunque está muy relacionada con la textura que presenta cada suelo.

Están muy extendidos por toda la provincia, de manera que podemos decir que son los suelos mayoritarios en ella, sobretodo en las hojas de Ardales, Velez Málaga, Ronda, Antequera y Teba.

Regosoles eútricos.- Son suelos cuya presencia se concentra en el sector sur occidental de la provincia. Morfológicamente se parecen a los Regosoles anteriormente definidos, pero no son calcáreos entre los 20 y 50 cm de profundidad a partir de la superficie.

Se desarrollan sobre distintos materiales, por lo que sus propiedades varían con relación a los mismos, así, sobre esquistos y gneises, son muy pedregosos, incluso rocosos, lo que hace que no estén cultivados por la imposibilidad de utilización de aperos agrícolas, además de que se ubican en pendientes superiores al 30%, por lo que la erosión es muy fuerte; todo lo contrario ocurre cuando el material original es de tipo aluvial antiguo (terraza) o coluvial, pues entonces los suelos no presentan pedregosidad ni rocosidad, estando en su mayor parte cultivados.

Son suelos muy débilmente carbonatados desde la superficie, con un contenido relativamente alto en materia orgánica, especialmente en aquellos suelos que no están cultivados, a pesar de ello están débilmente estructurados, lo que nos indica la pequeña incorporación de materia orgánica al material mineral.

La capacidad de cambio es relativamente baja, con un grado de saturación en bases que, en la mayor parte de los casos, está próximo a la neutralidad, lo que les confiere una baja fertilidad y los convierte en suelos marginales. El pH es en todos

los casos, moderadamente alcalino. En cuanto a la capacidad de almacenamiento de agua, por lo general, es pequeña, salvo excepciones.

Los Regosoles eútricos abundan sobretodo en las hojas de Málaga y Marbella.

2.7.8.- **Phaeozems**

Son suelos que presentan un horizonte móllico, y se desarrollan sobre materiales coluviales, derrubios y piedemonte, en pendientes moderadamente escarpadas. Este origen favorece el desarrollo de suelos policíclicos.

Contienen una gran cantidad de gravas y un alto contenido de arcillas, así como un contenido en materia orgánica muy alto y unos valores normales de capacidad de cambio. El calcio es el catión que satura el complejo de cambio, seguido por magnesio, potasio y sodio. El pH oscila desde valores medianamente básicos a ligeramente alcalinos. El contenido en carbonato cálcico es bajo, salvo en el horizonte superficial que es mayor, y el contenido en sales es muy bajo como lo indica la baja conductividad del extracto de saturación.

Presentan valores muy altos de potasio y nitrógeno y valores medios de fósforo, debido probablemente a su alto contenido en materia orgánica. Se localizan en los lugares de más alta precipitación de la provincia.

Por presentar un epipedón móllico y ser calcáreos entre los 20 y 50 cm, según la clasificación F.A.O., son Phaeozems calcáricos.

2.7.9.- **Gypsisoles**

Son suelos ligados al Trías de Antequera que desarrollan sobre una formación rica en yesos blanquecinos, mesocristalinos y recristalizados (IGME 1990), que proceden de la anhidrita por deshidratación meteórica y se muestran bandeados conteniendo fragmentos.

La distribución de las lluvias y la configuración del territorio donde se ubican, favorecen la movilización de los sulfatos y el desarrollo de los preceptivos horizontes gypsicos, asociados a veces con un horizonte cálcico.

En general son suelos con textura fina, bajo contenido en nutrientes, pH próximo a 8 y conductividad del extracto de saturación superior a 2 dS/m, al menos en el horizonte gypsicico.

2.7.10.- Calcisoles

Son suelos que presentan un horizonte cálcico o petrocálcico dentro de los 125 cm superficiales, con un horizonte de diagnóstico ócrico y la presencia o no de un horizonte cámbico o de un árgico que contiene carbonato cálcico.

Se sitúan en zonas con pendientes generalmente suaves; esto hace que en la mayoría de las ocasiones estén cultivados, excepto en el caso de que la profundidad sea escasa por encontrarse un horizonte petrocálcico cerca de la superficie.

En la provincia de Málaga se encuentran dentro de este grupo tres unidades: una de ellas en la que los suelos tienen un horizonte petrocálcico y por tanto pertenecen a la unidad de los Calcisoles pétricos, otra en la que los suelos tienen un horizonte cálcico pero no tienen ninguna parte cementada por carbonato cálcico, forman la unidad de los Calcisoles háplicos, y una tercera que presenta un horizonte B árgico calcáreo.

Calcisoles háplicos.- Son suelos con un alto contenido en gravas que aumenta con la profundidad mientras que la pedregosidad es prácticamente nula. Están dedicados a diversos cultivos: cereales, olivar, almendral.

El contenido en materia orgánica es mediano, sobre todo si lo comparamos con los valores de otros suelos de la provincia, sin embargo el epipedon no se clasifica como móllico por no cumplir las condiciones de color.

Presentan una textura franco-arcillosa, lo que origina, en estos suelos, una aceptable potencial capacidad de retención de agua utilizable por las plantas, que está condicionada por la profundidad del suelo, la cual a su vez está limitada, unas veces por la roca original y otras por la mayor o menor superficialidad de la costra que forma el horizonte petrocálcico.

La capacidad de cambio es asimismo alta por la cantidad de arcilla existente. El complejo de cambio está siempre saturado, y es el calcio el catión dominante, especialmente en profundidad. Los demás cationes tienen valores altos en superficie y decrecen en profundidad, especialmente el potasio y el magnesio, mientras que el sodio es siempre minoritario.

Lógicamente los valores de pH son básicos, con valores cercanos a 8, y la fertilidad de estos suelos tiene su principal limitante en el fósforo, el cual presenta siempre valores muy bajos.

Los Cambisoles háplicos son muy abundantes en las hojas de Campillos y Teba. También son frecuentes en las hojas de Ardales y Archidona.

Calcisoles pétricos.- En la provincia de Málaga presentan una secuencia de horizontes Ap-Bw-Cmk, aunque esporádicamente podemos encontrar la secuencia

Ap-Cmk. Presentan texturas francas y un porcentaje en gravas muy elevado. Los valores de materia orgánica son muy altos, pero los horizontes superficiales no son móllicos porque no cumplen los requisitos de color. El contenido en nitrógeno es medio, el fósforo presenta valores bajos y el potasio muy altos.

Los valores de la capacidad de cambio cationico son medios, con el calcio como catión dominante que satura el complejo. Las cantidades de magnesio, potasio y sodio son muy inferiores. El contenido en CaCO₃ oscila de normal a alto y el pH alcanza valores próximos a 8; la conductividad eléctrica del extracto de saturación es baja.

Se presentan preferentemente en la hoja de Antequera, y también en las hojas de Ardales, Campillos y Archidona.

Calcisoles lúvicos.- Se localizan exclusivamente en la hoja de Campillos, con una extensión poco representativa, también excepcionalmente en la hoja de Archidona, con menos representación aún.

Se desarrollan fundamentalmente sobre arcillas, areniscas y margas triásicas y sobre antiguos materiales aluviales-coluviales miocénicos y pliocuatenarios.

Presentan una textura fina, fundamentalmente arcillosa, con un contenido en gravas bajo o muy bajo. El contenido de materia orgánica es alto a muy alto. La capacidad de intercambio catiónico oscila entre media y alta como consecuencia del elevado contenido en materia orgánica y arcilla. El complejo está casi siempre saturado. En todos los casos el catión dominante es el calcio siendo los restantes cationes francamente minoritarios.

El pH oscila entre valores moderadamente básicos a ligeramente alcalinos, alcanzados en algunos horizontes cálcicos. El porcentaje de carbonato cálcico alcanza, en los horizontes intermedios, valores bajos o muy bajos, aumentando en profundidad. Los contenidos en nitrógeno son medios, en fósforo bajos o muy bajos y en potasio altos o muy altos.

2.7.11.- Nitsoles

Son suelos con potente horizonte árgico y distribución irregular de la arcilla, que no decrece más del 20% de la cantidad máxima en una profundidad de 150 cm a partir de la superficie, con límite entre horizontes gradual o difuso y propiedades níticas.

Al desarrollar estos suelos exclusivamente en el seno de las dolinas, los Nitsoles presentes en Málaga presentan un potente horizonte árgico con progresión gradual de las arcillas en profundidad, pero el desmoronamiento fácil de las unidades estructurales no es muy nítido y los elementos poliédricos que se generan a nivel de subestructura no tienen los vértices totalmente planos.

En resumen incluimos como Nitosoles aquellos suelos, muy profundos, con horizonte árgico que muestra un tránsito gradual entre los distintos Bt y que se desarrollan exclusivamente en las dolinas y uvalas del entomo cárstico, presentando un horizonte mólico donde se conserva el pastizal (Nitosoles húmicos) o epipedón ócrico cuando el pastizal está muy deteriorado por el pastoreo abusivo (Nitosoles rhódicos). Se presentan muy puntualmente en las hojas de Archidona, Antequera y Ardales.

2.7.12.- Luvisoles

Grupo de suelos de colores rojos, arcillosos, con horizonte árgico de potencia variable y elevada capacidad de intercambio catiónico, saturados en bases, neutros o ligeramente básicos, decarbonatados o ligeramente calcáreos en superficie, bajos en materia orgánica y nitrógeno, buena capacidad de retención de agua útil y pequeña conductividad eléctrica.

Por su extensión hay que destacar dos tipologías: Luvisoles cálcicos y crómicos.

Los primeros tienen un horizonte cálcico o petrocálcico bajo el horizonte Bt, pudiendo penetrar en la base del horizonte textural de manera que cuando el Luvisol se ve perturbado por efectos neotectónicos y por la acción antrópica puede dar lugar a la presencia de Calcisoles lúvicos, muy residuales en la zona y, por constituir un intergrado con el Luvisol se engloban conjuntamente en la unidad cartográfica. Los Luvisoles con horizonte petrocálcico son en general más pedregosos que los modales.

Los suelos encasillados dentro de la unidad cálcica pueden tener arcilla netamente íltica, como sucede en la superficie de glacis cuatemario, según describen Aguilar y colaboradores en la hoja de Antequera(1996), de forma que la estructura es menos evolucionada que en los suelos rojos típicos, desarrollados sobre materiales calizos de edad jurásica, donde la mineralogía es esencialmente esmectítica y permite que el horizonte Bt tenga estructura prismática.

Sobre las arcillas y margocalizas del Trías los Luvisoles aparecen unas veces enterrados y otras presentan signos de hidromorfía, patente en la decoloración de la base inferior del horizonte de diagnóstico y por la presencia de perdigones de manganeso (Luvisoles gléicos).

Los Luvisoles crómicos se localizan en los ambientes cársticos. Son rojos, tienen estructura prismática o en bloques angulares y pueden estar en fase lítica o rúdica en el caso de los karts calizos, de ahí que su uso agrícola tenga poco interés; en otras ocasiones los Luvisoles crómicos se desarrollan en los karts yesíferos.

Los suelos rojos en general se cultivan de cereales, girasol, productos hortícolas, almendros y olivos, en extensión que depende mucho de la

disponibilidad de agua de riego. En la actualidad es el olivar el que tiende a monopolizar el uso.

2.7.13. Cambisoles

Son suelos que presentan un horizonte de diagnóstico Cámbico, y ningún otro, a excepción de un ócrico o úmbrico en superficie; carecen de propiedades sálicas y de las características que son de diagnóstico para Vertisoles o Andosoles.

En la provincia de Málaga se encuentran cinco tipos: Cambisoles gléicos, crómicos, vérticos, calcáricos y húmicos.

Cambisoles gléicos.- presentan propiedades gléicas dentro de un metro de profundidad a partir de la superficie. Están poco extendidos en la provincia de Málaga, sólo se presentan en la hoja de Antequera, donde se desarrollan sobre materiales diversos, especialmente margas, areniscas y yesos triásicos, así como material cuaternario. Normalmente son muy profundos y suelen cultivarse de frutales y hortícolas.

Suelen presentar textura fina y pH alcalino. El contenido en CaCO_3 equivalente suele ser medio, e incluso pequeño, en superficie y mayor en profundidad. El contenido en materia orgánica, fósforo y nitrógeno es medio y la conductividad eléctrica baja. La capacidad de cambio es moderada y los minerales de la arcilla dominantes son ilitas y, en menor medida, cloritas.

Cambisoles húmicos.- Los encontramos sólo en la hoja de Marbella donde ocupan una pequeña extensión en la zona montañosa del Monte Jarlon.

Se caracterizan por poseer un horizonte A úmbrico, textura franco arenosa, elevado contenido en materia orgánica, relación C/N favorable, pH ácido, baja capacidad de cambio, a pesar de los cual están desaturados y decarbonatados.

Cambisoles vérticos.- Muy extendidos en la provincia son mayoritarios en las hojas de Marbella, Antequera, Ardales y Campillos.

Están dedicados al cultivo del olivar, cereales y cítricos y desarrollados preferentemente sobre areniscas amarillentas o margas. Las posiciones fisiográficas que ocupan son llanas o ligeramente onduladas.

La secuencia de horizontes es ApBwC, la textura es arcillo arenosa en superficie y arcillosa en el horizonte Bw. La cantidad de grava es pequeña, así como la cantidad de materia orgánica. El pH es ligeramente alcalino, alta la capacidad de cambio catiónico y el complejo de cambio está saturado por calcio y magnesio.

Cambisoles calcáricos.- Presentan un epipedon ócrico en superficie y un horizonte cámbico de subsuperficie, en razón de una mayor alteración. Frecuentemente

además de la alteración, presentan evidencias de una pequeña extracción de carbonatos, pero esto no es general.

En la mayoría de los casos se trata de suelos jóvenes, pero a veces proceden de antiguos Luvisoles que han sufrido un proceso de terrificación.

La mayoría se desarrollan sobre coluvios de diversos materiales como dolomías o capas rojas.

La coloración es parda en superficie, va variando en profundidad a pardo amarillento, pardo rojizo, amarillo rojizo o rojo amarillento. La textura es franca o franco limosa en superficie y pasa a franco arcillosa en el horizonte Cábico. En el horizonte más profundo es franco limosa, arcillo limosa o incluso franca.

La estructura es migajosa o en bloques subangulares en el horizonte A y en bloques subangulares o angulares más fuerte a continuación.

No presentan cutanes en poros. También son raros los cutanes de alteración y presión y las superficies de presión.

La profundidad es grande, superándose el metro, excepto en los que proceden de antiguos Luvisoles que es bastante menor.

El contenido en grava es irregular y depende fundamentalmente del material original. La cantidad de arcilla, de forma general, oscila entre el 30 y el 40%. Lo normal es que los carbonatos no aumenten en profundidad, aunque con una pequeña inflexión en el horizonte Cábico.

La materia orgánica decrece de forma regular con la profundidad. La razón C/N es por lo general inferior a 10, lo que indica el predominio de los procesos de mineralización sobre los de humificación.

Los valores de capacidad de cambio son medios; en general oscilan entre 10 y 30 cmol(+)/ Kg. El grado de saturación es el 100% en todos los horizontes, y en todos los casos es el calcio el ion dominante. También son importantes las cantidades de magnesio, sobre todo en el caso de coluvios dolomíticos. Las cantidades de sodio y potasio son minoritarias lo que justifica los bajos valores de conductividad eléctrica. Los valores de retención de agua son medianos, y siguen la distribución de la arcilla.

Cambisoles crómicos.- Estos suelos no son calcáreos y presentan un horizonte cámbico que tiene un matiz 7,5YR o más rojo y un croma mayor de 4.

Se presentan sobre peridotitas con un contenido en gravas importante y a veces muy importante.

Carecen de salinidad y de propiedades hidromórficas, presentan frecuentes superficies de presión alrededor de las gravas y una estructura en bloques subangulares que pasan a angulares en profundidad.

La capacidad de cambio de estos suelos es de baja a media en superficie y media en subsuperficie. El grado de saturación es cercano al 100% y el ion dominante en el complejo de cambio es el magnesio con pequeñas cantidades de calcio, sodio y potasio.

La capacidad de retención de agua y el contenido de agua útil es muy variable en los distintos horizontes y revelan las distintas discontinuidades existentes en estos suelos.

2.8.- SUELOS DE LA PROVINCIA DE SEVILLA. TIPOS PRINCIPALES Y CARACTERÍSTICAS DE LOS MISMOS

En la provincia de Sevilla se diferencian tres grandes unidades muy diferentes respecto al tipo de suelos y que vamos a tener en cuenta para estudiarlos: Sierra Morena, Valle bético y Serranía Subbética.

2.8.1. Sierra Morena

Situada al norte del Guadalquivir, constituye una región de pizarras y granitos y donde predominan los suelos ácidos, pobres en calcio. Los principales tipos de suelos son: Luvisoles crómicos y eútricos y Cambisoles crómicos y eútricos.

2.8.1.1.- *Luvisoles*

Luvisoles crómicos.- Son suelos de color rojo intenso, desarrollados sobre pizarras. Se encuentran en una faja alargada que va desde Guadalcanal hasta Constantina, además de otras pequeñas zonas tales como Navas de la Concepción, Cazalla de la Sierra, El Pedroso etc.

Presentan una textura en general limosa en superficie y limo arcillosa en profundidad, con buena permeabilidad y aireación. Son suelos desprovistos de carbonatos, pH débilmente ácido, bajo contenido en materia orgánica y pobres en calcio asimilable. Entre los cultivos destaca el olivar y algunas vides y castaños. La vegetación natural es de encinas y alcornoque.

Luvisoles eútricos.- Son suelos de color de rojo oscuro hasta pardo rojizo, casi siempre de escasa profundidad, con mucha grava y desprovistos de carbonatos. Se encuentran situados a ambos lados del río Viar, donde ocupan terrenos de topografía variada. Su textura es limosa y su estructura es grumosa, el pH ligeramente ácido y son pobres en materia orgánica. Su vegetación es de monte bajo. En las arcillas dominan las micas y cloritas, con algo de ilitas y pequeñas cantidades de caolinita.

2.8.1.2.- *Cambisoles*

Cambisoles crómicos.- Son suelos poco profundos, de color pardo fuerte a pardo rojizo, textura de limo arenosa a limo arcillosa y que representan los suelos más extendidos en Sierra Morena.

Están desprovistos de carbonatos, con un pH moderadamente ácido (alrededor de 6) y con una riqueza en materia orgánica del orden del 2-3 %. La mineralogía de las arcillas está constituida por micas, ilitas y cloritas.

Su utilización principal es como dehesa para ganado lanar y porcino.

Cambisoles eútricos.- Son suelos de textura arenosa o arenosa limosa, color pardo y estructura grumosa o granular; están desarrollados sobre granito y son pobres en humus y de pH ligeramente ácido. Su distribución es muy variada y así se presentan desde Almadén de la Plata hasta el Castillo de los Guardas, también en zonas más pequeñas tales como El Madroño, Gerena, etc.

Son suelos fuertemente erosionados por lo que es frecuente que presenten surcos e incluso cárcavas.

2.8.2.- Valle Bético

El carácter que mejor define la edafología del Valle Bético es la naturaleza caliza y sedimentaria de sus materiales. Los principales tipos de suelos son los siguientes: Fluvisoles (eútricos y calcáricos), Acrisoles, Solonchaks, Regosoles calcáricos, Vertisoles y Luvisoles calcáricos.

2.8.2.1.- *Fluvisoles*

Son suelos de las margenes de los ríos, constituidos por materiales jóvenes poco transformados que pueden inundarse en épocas lluviosas. Se ubican en las margenes del Guadalquivir y sus principales afluentes. Presentan estructura grumosa y buena porosidad y aireación. El contenido en carbonato cálcico varía desde el 0% al 20% de los Fluvisoles eútricos a los calcáricos.

El pH varía desde ligeramente ácido hasta francamente alcalino y el contenido en materia orgánica del 0,6% al 2,5%.

Generalmente están cultivados con cultivos de regadío, como frutales, naranjas, hortícolas, etc.

2.8.2.2.- *Acrisoles*

Son los suelos situados sobre las terrazas más antiguas del Guadalquivir y algunos afluentes como el Guadiamar, y que, actualmente, no están influidos por las inundaciones en periodos lluviosos.

Están constituidos por materiales gruesos en superficie y más finos en profundidad. No existen carbonatos en profundidad pero sí en superficie en algunos puntos como Salado de Osuna, Marchena y Carmona. En otros lugares, como las zonas inmediatas al curso del Guadaira, los suelos carecen de carbonatos.

Sus cultivos más comunes son algodón, remolacha, cereales y olivos.

2.8.2.3.- *Solonchaks*

Son suelos enriquecidos en sales solubles. Se clasifican de acuerdo con su contenido en sales, naturaleza de estas, presencia o ausencia de carbonatos (sódico y cálcico) y caracteres de las eflorescencias salinas que casi siempre se presentan en superficie.

Ocupan prácticamente la totalidad de los terrenos aluviales de las marismas del Guadalquivir y casi todos son Solonchaks cálcicos. Son suelos que se endurecen con facilidad durante los meses lluviosos. Tienen valores de pH próximos a 8 o ligeramente superiores y contenidos en CaCO_3 del orden del 20%. Poseen buena proporción de materia orgánica en las áreas de pastos y menos en las cultivadas. Tienen poco fósforo asimilable y, en general, alto contenido en potasio asimilable. La capacidad de cambio es generalmente elevada y las bases de cambio son predominantemente sodio, entre los cationes, y entre los aniones cloruros, sulfatos y bicarbonatos.

Se utilizan principalmente para el cultivo del arroz.

2.8.2.4.- *Regosoles*

Regosoles calcáricos.- Se encuentran diseminados por toda la provincia, pero ocupan una gran extensión en la Sierra de Osuna y en el término de Estepa.

Tienen pH alcalino y contenidos en carbonato cálcico, en general, altos.

Frecuentemente están cultivados de olivos.

2.8.2.5.- *Vertisoles*

Son suelos de color gris oscuro a casi negro. Se distingue una capa superficial de estructura grumosa que en profundidad pasa a bloques subangulares e, incluso en algún caso, a prismática. La textura es de limo arcillosa a arcillosa.

Se originan sobre margas del terciario y también sobre areniscas y calizas.

Ocupan siempre los terrenos de cotas más bajas, normalmente llanos. Son abundantes en los términos de Écija, Lebrija, Marchena, Paradas, El Arahal, los Molares y Cabezas de S. Juan. También existen pequeñas áreas en la mitad sur de la provincia.

Su pH oscila de neutro a moderadamente alcalino y su contenido en materia orgánica es generalmente bajo, de forma que no suele superar el 1,5%.

Son suelos profundos que se conocen con el nombre de Tierras de Bujeo. Tienen un gran valor agrícola y se dedican fundamentalmente al cultivo de algodón, leguminosas y cereales.

2.8.2.6.- *Luvisoles*

Luvisoles cálcicos.- Se localizan en las zonas del Alcor y al sur de Dos Hermanas, en el Aljarafe y en términos de Marchena, Osuna, La Roda de Andalucía, Estepa, Marinaleda y pequeñas áreas de los términos de la Luisiana, Lebrija, La Puebla de Cazalla, etc. Existen también áreas de Luvisoles muy pedregosos en los términos de Villanueva del Río y Aznalcóllar.

La textura de estos suelos varía de arenosa a limosa, y la estructura es variable. Son poco calizos en superficie y descalcificados en el horizonte árgico. Se desarrollan sobre calizas detríticas, areniscas, calizas y margas blanco amarillentas. El pH es neutro o ligeramente alcalino. Tienen poca materia orgánica, no superando el 1%.

En la fracción arcilla dominan la ilita y la caolinita, con muchos óxidos metálicos y cuarzo residual.

En muchas ocasiones están cultivados de viñas, olivar, naranjos y frutales. Son suelos relictos formados en condiciones climáticas diferentes de las actuales.

2.8.3. Serranía Subbética

Esta última región está constituida por las estribaciones de la Serranía subbética, pequeña orla de serratas que ocupan la zona sur de la provincia en el límite con Cádiz y Málaga.

En esta zona se pueden distinguir dos tipos principales de suelos: Leptosoles y Regosoles.

2.8.3.1.- *Leptosoles*

Se presentan en áreas rocosas de topografía accidentada, con cortes abruptos, en los que no existe apenas desarrollo del suelo.

Aparecen Leptosoles líticos, cuyo espesor no supera los 10 cm, eútricos y, muy raramente, réndricos.

Se presentan fundamentalmente entre Estepa y Montellano. No soportan ningún tipo de cultivo.

2.8.3.2.- *Regosoles*

Se forman sobre margas de colores abigarrados ricas en yesos. Son suelos de profundidad variable, desde esqueléticos a muy profundos. La textura también es variable, desde arenosa a arcillo limosa e incluso arcillosa. Tienen estructura compacta y son plásticos.

Son pobres en materia orgánica y contienen cantidades variables de carbonato cálcico. La mineralogía de arcillas esta constituida por ilita, algo de montmorillonita y caolinita, además de diversos óxidos de hierro y en muchos casos yesos.

Estos suelos ocupan parte de los términos de Pedrera, Martín de Jara, El Saucejo, Morón de la Frontera, sur de Utrera, Cabezas de San Juan y Lebrija.

2.9. BIBLIOGRAFÍA

Aguilar J., Simón M., Fernández J., Gil C., Marañés A.; (1986). *Mapa de Suelos de Aldeire* a escala 1:100.000. P. LUCDEME. Revisatlas. Madrid.

Aguilar J., Simón M., Fernández J., Gil C., Marañés A.; (1986). *Mapa de Suelos de Adra* a escala 1:100.000. P. LUCDEME. Revisatlas. Madrid.

Aguilar J., Simón M., Fernández J., Delgado G., Gil C., Marañés A., Medina J.; (1986). *Mapa de Suelos de Berja* a escala 1:100.000. P. LUCDEME. Revisatlas. Madrid.

Aguilar J., Delgado G., Delgado R., Delgado M., Fernández J., Nogales R., Ortega E., Párraga J., Saura I., Sierra C., Simón M.; (1987). *Mapa de Suelos de la Provincia de Jaén* a escala 1:200.000. Servicio de Publicaciones. Universidad de Granada. Granada.

Aguilar J., Rodríguez T., Simón M., Fernández J., Sánchez Garrido J. A.; (1987). *Mapa de Suelos de Macael* a escala 1:100.000. P. LUCDEME. Revisatlas. Madrid.

Aguilar J., Simón M., Fernández J., Garcia I., Milán J.M.; (1987). *Mapa de Suelos de Fiñana* a escala 1:100.000. P. LUCDEME. Revisatlas. Madrid.

Aguilar J., Fernández J., Sánchez Garrido J. A., De Haro S., Walkate J.; (1989). *Mapa de Suelos de Garrucha y Mojácar* a escala 1:100.000. P. LUCDEME. Revisatlas. Madrid.

Aguilar J., Fernández J., Sánchez Garrido J. A., De Haro S., Fernández E.; (1989). *Mapa de Suelos de Carboneras* a escala 1:100.000. P. LUCDEME. Revisatlas. Madrid.

Aguilar J., Fernández J., Rodríguez T., Sánchez Garrido J. A., Fernández E.; (1990). *Mapa de Suelos de El Cabo de Gata y El Pozo de los Frailes* a escala 1:100.000. P. LUCDEME. Revisatlas. Madrid.

Aguilar J., Fernández J., Rodríguez T., Fernández E., Sánchez Garrido J. A.; (1992). *Mapa de Suelos de Velez-Málaga* a escala 1:100.000. P. LUCDEME. Revisatlas. Madrid.

Aguilar J., Fernández J., Rodríguez T., Sánchez Garrido J. A., Fernández E.; (1993). *Mapa de Suelos de Málaga y Torremolinos* a escala 1:100.000. P. LUCDEME. Revisatlas. Madrid.

Aguilar J., Fernández J., Rodríguez T., Fernández E., Sánchez Garrido J. A., Roca A.; (1993). *Mapa de Suelos de Coín* a escala 1:100.000. P. LUCDEME. Revisatlas. Madrid.

Aguilar J., Fernández J., Sánchez Garrido J. A., De Haro S., Rodríguez T., Fernández E.; (1995). *Mapa de Suelos de Iznalloz* a escala 1:100.000. P. LUCDEME. Revisatlas. Madrid.

Aguilar J., Fernández J., Sánchez Garrido J. A., De Haro S., Rodríguez T., Fernández E., Marañés A.; (1995). *Mapa de Suelos de Alcaudete* a escala 1:100.000. P. LUCDEME. Revisatlas. Madrid.

Aguilar J., De Haro S., Fernández J., Guardiola J.L., Sánchez Garrido J. A., Fernández E., Rodríguez T., Dorronsoro C., Marañés A., Vera M.; (1996). *Mapa de Suelos de Antequera* a escala 1:100.000. P. LUCDEME. Revisatlas. Madrid.

Aguilar J., Del Moral F., Sánchez Garrido J. A., De Haro S., Fernández J., Sánchez S., Marañés A., Lozano F. J., Fernández E., Rodríguez T.; (1998). *Mapa de Suelos de Campillos* a escala 1:100.000. P. LUCDEME. Revisatlas. Madrid.

Alías L., Ortiz Silla, Hernández Bastida, Linares Moreno, Martínez Sánchez, Marín Sanleandro; (1989). *Mapa de Suelos de Aguilas y Cope* a escala 1:100.000. P. LUCDEME. Revisatlas. Madrid.

Alías L., Ortiz Silla, Linares Moreno, Martínez Sánchez, Marín Sanleandro; (1990). *Mapa de Suelos de Zarcilla de Ramos* a escala 1:100.000. P. LUCDEME. Revisatlas. Madrid.

Delgado G.;(1983). *Estudio Edáfico de la Zona de Linares. Capacidad de Uso de los Suelos*. Tesis Doctoral. Universidad de Granada.

Delgado G., Delgado R., Párraga J., Gámiz E., Sánchez M., Medina J., Manuel J; (1991). *Mapa de suelos de Vera* a escala 1:100.000. P. LUCDEME. Revisatlas. Madrid.

De Haro S.; (1993). *Suelos de Olivar de la Comarca de Martos*. Tesis Doctoral. Universidad de Granada.

De La Rosa D., Baños C., Mudarra J. L., Barahona E., Moreira J. M., Gago R., Puertas J. M., Ramos A.; (1984). *Catálogo de Suelos de Andalucía*. Agencia del Medio Ambiente. Junta de Andalucía. Sevilla.

F.A.O.- U.N.E.S.C.O.; (1989). *Mapa Mundial de Suelos* a escala 1:5.000.000. Leyenda Revisada. Roma.

Fernández E.; (1987). *Suelos de Olivar de la Comarca de Sierra de Segura*. Tesis de Licenciatura. Universidad de Granada.

Fernández E.; (1990). *Capacidad de Uso de los Suelos del Bajo Andarax (Almería)*. Servicio de Publicaciones de la Universidad de Granada. Granada.

Guerra A., Paneque G., Mudarra L., Baños C.;(1963). *Estudio Agrobiológico de la provincia de Cadiz*. Centro de Edafología y Biología aplicada del Cuarto. Publicaciones de la Diputación Provincial de Cadiz.

Guerra A. Y col.; (1968). *Mapa de Suelos de España. Escala 1:1.000.000*. C.S.I.C.

- Marañés A.;(1997). *Suelos de la Comarca de la Loma*. Tesis Doctoral. Universidad de Almería.
- Martínez F. J.; (1990). *Capacidad de Uso de los suelos de la Hoja de Guadix*. Servicio de Publicaciones de la Universidad de Granada. Granada.
- Martínez F.J., Lozano F.J., Ortega E., Sierra C., Roca A., Saura I., Asensio C.; (1995). *Mapa de Suelos de Marbella* a escala 1:100.000. P. LUCDEME. Revisatlas. Madrid.
- Ortega E., Sierra C., Rodríguez T., García I., Saura I., Iriarte A.; (1986). *Mapa de Suelos de Gergal* a escala 1:100.000. P. LUCDEME. Revisatlas. Madrid.
- Paneque G., Mudarra J. L., Parejo A., Rodríguez M.; (1971). *Estudio Agrobiológico de la provincia de Córdoba*. Centro de Edafología y Biología aplicada del cuarto. Copigraf. Madrid .
- Paneque G., Corral L., Gil J., Espino C., Morales M. I., Herrera P.; (1989). *Mapa de Suelos de Cantoria* a escala 1:100.000. P. LUCDEME. Revisatlas. Madrid.
- Paneque G., Corral L., Gil J., Fernández P., Espino C., Morales M. I., Herrera P.; (1990). *Mapa de Suelos de Huerca-Overa* a escala 1:100.000. P. LUCDEME. Revisatlas. Madrid.
- Paneque G., Corral L., Gil J., Fernández P., Espino C., Arroyo J., Morales M. I., del Toro M., Herrera P.; (1991). *Mapa de Suelos de Chirivel* a escala 1:100.000. P. LUCDEME. Revisatlas. Madrid.
- Pérez Pujalte A., Oyonarte C., García-Chicano J. L., Fernández A., Burgos R., Quesada M.C., Guirado J. L., Díaz J. L.; (1987). *Mapa de Suelos de Roquetas de Mar* a escala 1:100.000. P. LUCDEME. Revisatlas. Madrid.
- Pérez Pujalte A., Oyonarte C., García-Chicano J. L., Fernández A., Burgos R., Quesada M.C., Guirado J. L., Díaz J. L.; (1987). *Mapa de Suelos de Tabernas* a escala 1:100.000. P. LUCDEME. Revisatlas. Madrid.
- Pérez Pujalte A., Oyonarte C., García-Chicano J. L., Fernández A., Burgos R., Quesada M.C., Guirado J. L., Díaz J. L.; (1987). *Mapa de Suelos de Alhama de Almería* a escala 1:100.000. P. LUCDEME. Revisatlas. Madrid.
- Pérez Pujalte A., Oyonarte C., Torres M., Fernández A., Burgos R., Guirado J. L., Mendoza M., Díaz J. L.; (1989). *Mapa de Suelos de Sorbas* a escala 1:100.000. P. LUCDEME. Revisatlas. Madrid.
- Pérez Pujalte A., Oyonarte C., Torres M., Fernández A., Burgos R., Guirado J. L., Mendoza M., Díaz J. L.; (1989). *Mapa de Suelos de Almería* a escala 1:100.000. P. LUCDEME. Revisatlas. Madrid.
- Pérez Pujalte A., Martín J. M., Torres M., Fernández A., Burgos R., Perez T., Oyonarte C., Díaz J. L.; (1990). *Mapa de Suelos de Orce* a escala 1:100.000. P. LUCDEME. Revisatlas. Madrid.
- Pérez Pujalte A., Martín J. M., Torres M., Fernández A., Burgos R., Perez T., Oyonarte C., Díaz J. L.; (1992). *Mapa de Suelos de Velez Rubio* a escala 1:100.000. P. LUCDEME. Revisatlas. Madrid.
- Pérez Pujalte A., Martín J. M., Torres M., Fernández A., Burgos R., Perez T., Oyonarte C., Díaz J. L.; (1993). *Mapa de Suelos de Velez Blanco* a escala 1:100.000. P. LUCDEME. Revisatlas. Madrid.

Sanchez Garrido J. A.;(1992). *Las Tierras de Carboneras*. Servicio de Publicaciones de la Universidad de Granada. Granada.

Sierra C., Ortega E., Quirantes J., Lozano F.J., Martínez F.J.; (1990). *Mapa de Suelos de Baza* a escala 1:100.000. P. LUCDEME. Revisatlas. Madrid.

Sierra C., Martínez F.J., Roca A., Lozano F.J., Ortega E., Saura I., Quirantes J.; (1996). *Mapa de Suelos de Archidona* a escala 1:100.000. P. LUCDEME. Revisatlas. Madrid.

Sierra C., Martínez F.J., Roca A., Lozano F.J., Ortega E., Saura I., Quirantes J.; (1997). *Mapa de Suelos de Colmenar* a escala 1:100.000. P. LUCDEME. Revisatlas. Madrid.

**3. REVISIÓN DE NORMATIVAS SOBRE CONTAMINACIÓN DE
SUELOS DE OTROS PAÍSES Y COMUNIDADES. UMBRALES
Y VALORES DE CONTAMINACIÓN**

ÍNDICE CAPÍTULO 3

3.1.- ELEMENTOS TRAZA	102
3.1.1.- Conceptos	102
3.1.2.- Evaluación de la contaminación por elementos traza	104
3.1.3.- Umbrales de contaminación	108
3.1.3.1.- <i>Arsénico (As)</i>	110
3.1.3.2.- <i>Cadmio (Cd)</i>	115
3.1.3.3.- <i>Cobalto (Co)</i>	120
3.1.3.4.- <i>Cromo (Cr)</i>	124
3.1.3.5.- <i>Cobre (Cu)</i>	129
3.1.3.6.- <i>Mercurio (Hg)</i>	134
3.1.3.7.- <i>Molibdeno (Mo)</i>	138
3.1.3.8.- <i>Níquel (Ni)</i>	142
3.1.3.9.- <i>Plomo (Pb)</i>	146
3.1.3.10.- <i>Selenio (Se)</i>	151
3.1.3.11.- <i>Estaño (Sn)</i>	155
3.1.3.12.- <i>Talio (Tl)</i>	158
3.1.3.13.- <i>Zinc (Zn)</i>	160
3.2.- Contaminantes orgánicos	165
3.2.1.- <i>Conceptos</i>	165
3.2.2.- <i>Evaluación de la contaminación por contaminantes orgánicos</i>	165
3.3.- BIBLIOGRAFÍA	167

Dentro de la gran diversidad de agentes contaminantes, en esta Normativa se van a establecer dos grupos con propiedades y casuísticas muy diferentes: los elementos traza y los compuestos orgánicos.

3.1.- ELEMENTOS TRAZA

3.1.1.- **Conceptos**

Los *elementos traza* son elementos que están normalmente presentes en relativamente bajas concentraciones en suelos o plantas. Pueden ser o no esenciales para el crecimiento y desarrollo de plantas, animales y el hombre. *Micronutrientes* y *metales pesados* son dos términos que a veces se usan para describir categorías de elementos traza, y no se deben usar en sustitución de estos últimos porque *los micronutrientes* implican siempre que los elementos son necesarios para el organismo y muchos *elementos traza* no son micronutrientes, y respecto a los *metales pesados*, sólo se consideran aquellos con peso atómico mayor que el hierro (55.8 g/mol), o con una densidad mayor que 5.0 g/cm³ y ésto

excluiría a muchos elementos traza (Peierzynski et al., 1994). Otros términos que se pueden incluir como elementos traza son metales traza, microelementos, elementos menores, trazas inorgánicas, etc.

Las altas concentraciones de ciertos elementos, normalmente minoritarios, que se presentan en un suelo pueden ser por causas naturales (por ejemplo, los suelos desarrollados sobre serpentinas, con altos contenidos en elementos como Cr, Ni, Cu y Mn). Los metales pesados son muy estables en el suelo y en el proceso natural de transformación de las rocas para originar a los suelos suelen concentrarse, pero, en general, sin rebasar los umbrales de toxicidad y además los metales pesados presentes en las rocas se encuentran bajo formas muy poco asimilables para los organismos. Sin duda, la causa más frecuente de las concentraciones tóxicas en suelos son las derivadas de las acciones antrópicas.

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

En los suelos, los elementos traza más abundantes son el Cr, Zn, Ni y Pb (1-1.500 mg/kg). En menores concentraciones se encuentran el Co, Cu y As (0,1-250 mg/kg) y con mínimos porcentajes el Cd y Hg (0,01-2 mg/kg), según Bowen (1979). Normalmente se encuentran en solución como cationes Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Hg_2^{2+} , Ni_2^{2+} , Pb_2^{2+} y Zn_2^{2+} , o como oxianiones AsO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , HSeO_3^- y SeO_4^{2-} .

Los elementos traza podemos dividirlos en dos grupos según su actividad biológica:

- i) Oligoelementos o micronutrientes, que son los requeridos en pequeñas cantidades, o cantidades traza por plantas y animales, y son necesarios para que los organismos completen su ciclo vital. En general, pasado cierto umbral se vuelven tóxicos. Dentro de este grupo están: As, B, Co, Cr, Cu, Mo, Mn, Ni, Se y Zn.
- ii) Elementos sin función biológica conocida, cuya presencia en determinadas cantidades en seres vivos lleva aparejadas disfunciones en el funcionamiento de sus organismos. Resultan altamente tóxicos y presentan la propiedad de acumularse en los organismos vivos. Son, principalmente: Ba, Bi, Cd, Hg, Pb, Sb y Tl.

Las actividades humanas han ejercido un efecto considerable en la concentración y movilidad de los metales en suelos. Las causas de contaminación por elementos traza en suelos son diversas:

i) Actividades agrícolas. El riego y la aplicación de fertilizantes inorgánicos, estiércol, enmiendas calizas y, sobre todo, lodos residuales de depuradoras, produce un incremento de la concentración de metales pesados en los suelos.

ii) Actividades de minería y fundición. El proceso de minería implica la extracción de las menas, el procesado preliminar, la evacuación de los residuos y transporte de los productos semiprocesados. Todas estas operaciones pueden producir una contaminación de metales que repercute en el aire, aguas y suelos de la región. El polvo originado puede ser depositado en los suelos a muchos kilómetros de distancia. En áreas mineras, las capas superiores de suelos presentan concentraciones elevadas de cobre, níquel, arsénico, selenio, hierro y cadmio, dependiendo lógicamente del tipo de mineralización explotada.

iii) Generación de electricidad. La combustión de carbón es una de las principales fuentes de deposición de metales en suelos. Las centrales térmicas de combustión de petróleo pueden ser fuentes de plomo, níquel y vanadio.

iv) Actividades industriales. Las mayores fuentes industriales de contaminación por metales incluyen fábricas de hierro y acero que emiten metales asociados con las menas de hierro y níquel. Las fábricas de baterías pueden emitir cantidades considerables de plomo. Las áreas altamente industrializadas incluyen arsénico, cadmio, cromo, hierro, níquel, plomo, zinc y mercurio.

v) Residuos domésticos. Aproximadamente el 10% de la basura está compuesta por metales. Uno de los problemas más serios de las sociedades modernas es como deshacerse de este volumen de basuras. Las dos alternativas usuales son enterrar o incinerar. El enterramiento puede contaminar las aguas subterráneas, mientras que la incineración puede contaminar la atmósfera al liberar algunos de los metales volátiles.

3.1.2.- Evaluación de la contaminación por elementos traza

Las cantidades totales presentes en un suelo constituye un medida poco representativa de la posible toxicidad de un metal. Resulta fundamental conocer la forma química bajo la que se presenta, es decir la especiación, pues la toxicidad de un elemento es muy distinta dependiendo de su presentación, que va a regular no sólo su disponibilidad (según se encuentre disuelto, adsorbido, ligado o precipitado) sino que también el grado de toxicidad.

No obstante, por su facilidad de medida y reproductibilidad, en los estudios de contaminación se utilizan, muy frecuentemente, los valores totales para definir los umbrales de contaminación.

Pero, para mayor complejidad, la toxicidad de un agente contaminante no sólo va a depender de sí mismo sino que las características del suelo donde se encuentre van a ser decisivas.

La sensibilidad de los suelos a la agresión de los agentes contaminantes va a ser muy distinta dependiendo de una serie de características edáficas.

i) pH. Es un factor esencial. La adsorción de los metales pesados está fuertemente condicionada por el pH del suelo. La mayoría de los metales tienden a estar más disponibles a pH ácido, excepto As, Mo, Se y Cr, los cuales tienden a ser más móviles a pH alcalino.

ii) Textura. La arcilla tiende a adsorber a los metales pesados, que pueden quedar retenidos en la superficie o en posiciones de cambio. Por el contrario los suelos arenosos carecen de capacidad de fijación de los metales pesados, los cuales pasan rápidamente al subsuelo y pueden contaminar los niveles freáticos.

iii) Mineralogía de las arcillas. Cada especie mineral tiene unos determinados valores de superficie específica y descompensación eléctrica. Ambas características son las responsables del poder sorcitivo de estos minerales. La capacidad de cambio de cationes es mínima para los minerales del grupo de la caolinita, baja para las micas, alta para las esmectitas y máxima para las vermiculitas.

iv) Materia Orgánica. Reacciona con los metales formando complejos de cambio y quelatos. Los metales una vez que forman complejos pueden migrar con mayor facilidad a lo largo del perfil. La materia orgánica puede adsorber tan fuertemente a algunos metales, como el Cu, que pueden quedar en posición no disponible para las plantas. Por eso algunas plantas en los suelos ricos en materia orgánica presentan carencia de ciertos elementos (como el Cu). El Pb y el Zn forman quelatos solubles muy estables.

La complejación por la materia orgánica del suelo es una de los procesos que gobierna la solubilidad y la bioasimilación de metales pesados. La toxicidad de los metales pesados se potencia en gran medida por su fuerte tendencia a formar complejos organometálicos, lo que facilita su solubilidad, disponibilidad y dispersión. La estabilidad de muchos de estos complejos frente a la degradación por los organismos del suelo es una causa muy importante de la persistencia de la toxicidad. Pero también la presencia de abundantes quelatos puede reducir la concentración de otros iones tóxicos en la solución del suelo.

La estabilidad de los complejos tiende a seguir la siguiente secuencia:



v) Capacidad de cambio. Es función del contenido de arcilla y, sobre todo, de la materia orgánica. En general cuanto mayor sea la capacidad de intercambio catiónico, mayor será la capacidad del suelo para fijar metales. El poder sorcitivo para los distintos metales pesados depende de su valencia y del radio iónico hidratado; a mayor tamaño y menor valencia, menos fuertemente quedan retenidos.

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

Muy ilustrativa es la tabla que Plant y Raiswell (1983) han desarrollado sobre la movilidad de los metales pesados y elementos asociados en función de las condiciones de pH y Eh (Tabla 3.1).

Tabla 3.1.- Movilidad relativa de los metales pesados según el Eh y pH del suelo.

Movilidad	Oxidante	Acido	Neutro y alcalino	Reductor
Alta	Zn	Zn, Cu, Co, Ni, Hg, Ag, Au		
Media	Cu, Co, Ni, Hg, Ag, Au, Cd	Cd	Cd	
Baja	Pb	Pb	Pb	
Muy baja	Fe, Mn, Al, Sn, Pt, Cr, Zr	Al, Sn, Pt, Cr	Al, Sn, Cr, Zn, Cu, Co, Ni, Hg, Ag, Au	Zn, Cu, Co, Ni, Hg, Ag, Au, Cd, Pb

vii) Oxidos e hidróxidos de Fe y Mn. Juegan un importante papel en la retención de los metales pesados. Tienen una alta capacidad de fijar a los metales e inmovilizarlos. Además, estos compuestos se presentan finamente diseminados en la masa del suelo por lo que son muy activos. Los suelos con altos contenidos de Fe y Mn tienen una gran capacidad para adsorber metales divalentes, especialmente Cu, Pb y en menor extensión Zn, Co, Cr, Mo y Ni.

viii) Carbonatos. La presencia de carbonatos garantiza el mantenimiento de altos valores de pH, y en estas condiciones tienden a precipitar los metales pesados. El Cd y otros metales presentan una marcada tendencia a quedar adsorbido por los carbonatos.

ix) Salinidad. El aumento en salinidad puede incrementar la movilización de metales pesados y su retención por dos mecanismos. Primeramente, los cationes asociados con las sales (Na, K) pueden reemplazar a metales pesados en lugares de intercambio catiónico. En segundo lugar, los aniones cloruro pueden formar complejos solubles estables con metales pesados tales como Cd, Zn y Hg. Por otra parte, normalmente, las sales tienden a dar pH alcalinos.

En definitiva, según la forma en la que se encuentre el metal retenido en el suelo, así será la disponibilidad relativa por las plantas y por tanto la incorporación en los organismos (Tabla 3.2).

Tabla 3.2.- Disponibilidad relativa de los metales retenidos en el suelo por las plantas.

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

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

Otro aspecto importante para evaluar la posible peligrosidad es la capacidad de las plantas para absorber determinadas cantidades de metales pesados y otros elementos asociados. Klocke et al (1994) definen el coeficiente de transferencia como la concentración de un determinado metal en el tejido de las plantas frente a la concentración de este metal en el suelo. Este índice es máximo para el Cd, Tl, Zn, Se y Cu; al Ni le corresponde un valor medio mientras que los mínimos son para el Co, Cr, Hg, Pb, As, Se y Sn.

3.1.3.- Umbrales de contaminación

Para definir los umbrales de toxicidad para los distintos contaminantes, un primer paso, muy útil, es calcular los valores normales que presentan los suelos naturales, no contaminados. A partir de este fondo geoquímico se puede establecer los umbrales mínimos que pueden representar contaminación y definir los niveles de toxicidad. Estos niveles han de ser contrastados con estudios sobre las repercusiones en vegetales y animales.

Para el reconocimiento de la contaminación se utilizan los "niveles de referencia" que conllevan sistemas de alerta, vigilancia y control. Por encima de estas guías se encuentran los "niveles de intervención" que obligan ya a tomar medidas correctoras.

La toxicidad de un suelo debida a los metales pesados y elementos asociados es una consecuencia directa de sus concentraciones en las fases bioasimilables; es decir, la solución del suelo y las formas adsorbidas. Esta fracción asimilable se equipara a la extraída por DTPA o por EDTA y a ella se deberían referir los diferentes niveles de toxicidad. Pero como ya se ha indicado debido a las dificultades de extracción, las normativas prefieren evaluar la cantidad total de elemento tóxico presente. Se supone que existe un equilibrio entre la fase soluble y la cantidad total presente (Lindsay, 1979, calcula que al menos el 10% del total se encuentra en fase soluble). Pero en esta correspondencia intervienen numerosos factores tanto del elemento tóxico en sí como de las características del propio suelo (conceptos ya expuestos anteriormente). Por ejemplo, para una misma concentración de elementos tóxicos en un suelo, la concentración de la fase asimilable será mucho más elevada para un suelo ácido que para uno neutro o alcalino.

Sería correcto indicar que la concentración en la fase asimilable es una medida directa de la peligrosidad real o presente, mientras que la concentración total es válida para evaluar la peligrosidad potencial o futura y solo representa de una manera indirecta y aproximada de la toxicidad actual de un suelo.

No obstante, de todo lo ya anteriormente expuesto, y teniendo en cuenta la gran variedad de suelos encontrados en la Comunidad Andaluza (capítulo 2) se deduce que para cada agente contaminante un sólo valor no puede representar el

nivel de toxicidad válido para todos los tipos de suelos, para todos los cultivos y para todos los diferentes usos. Reconociendo estas dificultades ***se establece esta normativa como una primera aproximación para control de la contaminación del suelo en Andalucía.***

En esta normativa se proponen valores para los distintos niveles de contaminación, utilizando como base los resultados de un extensa revisión bibliográfica sobre los umbrales de toxicidad definidos en las normativas actuales de diferentes países, extrapolando a la Comunidad Andaluza teniendo en cuenta una serie de factores:

- i) características de los suelos andaluces y sus propiedades,*
- ii) los resultados experimentales obtenidos en los suelos afectados por los vertidos tóxicos en la cuenca de los ríos Agrio y Guadiamar,*
- iii) haciendo simulaciones de equilibrios químicos.*

Es evidente que el tipo de utilización del suelo encierra distinto grado de peligrosidad para los posibles elementos tóxicos presentes en él. La situación será crítica en los jardines en los que los niños juegan con la tierra y las plantas y será mínima para los suelos de las áreas industriales. En esta normativa se han considerado tres tipos básicos de usos del suelo: agricultura, parques y zonas forestales, y áreas industriales.

Para los suelos de uso agrícola se establecen tres niveles y se diferencian los suelos ácidos de los neutros/alcalinos:

1. Nivel de referencia.

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

2. Nivel de investigación.

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

2.1. Nivel de investigación recomendable.

Es el nivel de alerta a partir del cual se sospecha que puede existir una contaminación peligrosa. A este nivel se recomienda realizar una serie de

determinaciones para precisar la posible toxicidad de la contaminación (además de las determinaciones reguladas en el nivel anterior):

- Parámetros del suelo: textura, contenidos en materia orgánica, carbonatos y óxi-hidróxidos de Fe libre.
- Elementos traza. Se recomienda determinar el contenido de metales solubles en agua y extraíbles por EDTA.

2.2. Nivel de Investigación obligatoria.

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

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

3. Nivel de intervención.

Se admite que el suelo se encuentra contaminado a niveles peligrosos y es procedimiento urgente su remediación.

Para los suelos de los parques y zonas forestales y para las áreas industriales se establece un sólo umbral, el nivel de intervención, con valores únicos, sin tener en cuenta el pH.

3.1.3.1.- Arsénico

El arsénico es de todos los elementos trazas que no son metales pesados al que se le ha prestado mayor atención en los estudios de contaminación, debido a su extrema toxicidad. Se presenta bajo una gran diversidad de compuestos con grados de toxicidad muy variables. Afortunadamente, sus formas más tóxicas son muy poco frecuentes en los suelos. Es un elemento esencial para el desarrollo de algunos organismos (p.e. el hombre) y promueve el crecimiento en ciertos animales.

La movilidad del arsénico en los suelos es mínima. La concentración de arsénico disuelto disminuye en condiciones reductoras. En medios oxidantes, el AsO_4^{3-} es un anión debilmente soluble con comportamiento de ácido débil que tiende a ser ligando de unión y formar sales insolubles (Bohn et al., 1985).

A diferencia de la mayoría de los metales pesados las variaciones de pH afectan poco su solubilidad. Su disponibilidad disminuye al aumentar los oxihidróxidos de Fe y Al.

Las concentraciones altas de As en el medio ambiente se deben a la presencia de sulfuros y sulfoarseniuros, principalmente arsenopirita. En los

suelos se encuentra como As^{5+} y As^{3+} , éste último es más tóxico que el primero. El estado de oxidación está influenciado por la materia orgánica y los óxidos de Fe y Al.

El As puede sufrir metilación por los microorganismos del suelo formando compuestos volátiles, como el CH_3As , y constituyendo una importante vía de eliminación del As. La intensidad de la metilación depende de determinados parámetros del suelo: temperatura, potencial redox y pH.

En suelos arenosos el As es cinco veces más biodisponible que en los arcillosos (O'Neill, 1995). Aunque no existe una buena correlación entre el contenido de As en las plantas y el de los suelos se citan valores de 3 mg/kg en plantas desarrolladas en suelos que contenían 20 mg/kg; para suelos de minas con valores de 35-108 mg/kg las plantas contenían de 0,8-21 mg/kg.

Se presenta en muy bajos contenidos en los materiales originales que dan origen a los suelos. De 1 a 2 mg/kg es el contenido más representativo para las rocas. Las pizarras y algunos tipos de arcillas pueden presentar contenidos sensiblemente más altos.

En los suelos naturales, no contaminados, valores muy frecuentes son de 2 a 5 mg/kg. Los niveles de referencia, a partir de los cuales se sospecha la presencia de contaminación, se sitúan entre 10 y 30 mg/kg en la mayoría de los países (Tabla 3.3). Los niveles de intervención, a partir de los cuales se admite que el suelo se encuentra peligrosamente contaminado y es necesario un tratamiento adecuado, oscilan entre 20-300 mg/kg; reservándose el espacio entre 20-50 mg/kg para los suelos de cultivo y de 50-300 para las situaciones menos peligrosas representadas por las áreas residenciales, comerciales e industriales.

En la tabla 3.3 se observa que hay bastante disparidad entre los distintos umbrales establecidos. La diversidad de los suelos y sus propiedades son los principales responsables de esta variedad, pero también la ausencia de una casuística amplia ha impedido la deseable unificación de criterios.

Los umbrales que se proponen en esta normativa para este contaminante se indican en la tabla 3.4. Dado el poco efecto que tiene el pH sobre el comportamiento de este elemento se definen los mismos valores para los suelos ácidos y los neutros/alcalinos.

Para suelos agrícolas.

* 1. Nivel de referencia. Los valores de referencia que se establecen en las normativas europeas van desde un valor mínimo de 10 mg/kg para el Reino Unido (Barth y Hermite, 1987) hasta 29 mg/kg para la normativa holandesa recientemente revisada (NMHPPE, 1994). El límite inferior de 10 mg/kg parece demasiado bajo si se considera que: este es el valor medio para los suelos

naturales, no contaminados, según Alloway (1995); 9,2 es el valor medio de los suelos de China (Chen et al., 1991); 13 es el valor medio representativo para las rocas metamórficas (Azcue, 1993) y para las arcillas (Alloway, 1995). Por todo ello, se propone 20 mg/kg como valor límite para este umbral.

* 3. Nivel de intervención. Los valores en el ámbito europeo se sitúan entre los 20 mg/kg en Italia (GRER, 1996) y Alemania (Kloke, 1980) y los 50 mg/kg de Holanda (NMHPPE, 1994). Si se revisan los valores de otras normativas reproducidos en la tabla 3.3, parece que la cifra de 50 mg/kg es válida para definir este umbral.

* Los umbrales de toxicidad: 2.1. Nivel de investigación recomendable y 2.2. Nivel de investigación obligatoria, se promedian entre los valores otorgados a los niveles de referencia y de intervención, teniendo en cuenta los valores que se reproducen en la tabla 3.3.

* Para suelos de **parques naturales** y **zonas forestales** el nivel de intervención se eleva a 100 mg/kg.

* En las **áreas industriales** se fija el nivel de intervención en 300 mg/kg, valor que está de acuerdo con la normativa de Bélgica (Adriano et al., 1997).

Tabla 3.3. -Valores característicos para el arsénico.

Las cifras están expresadas en mg/kg, excepto en las ocasiones en que se indican otras unidades. Suelos naturales = suelos sin contaminación antrópica. Valor de referencia = valor máximo para suelos normales. Nivel de intervención = suelos a descontaminar. Lodos = lodos residuales de depuradoras. Los valores en suelos se refieren siempre al horizonte superficial. Las cifras representan valores normales (medios o medianas), si no hay otra especificación. UE = Unión Europea. RU=Reino Unido. USA = Estados Unidos de Norteamérica.

16 ng/m ³	aire en la UE (Bowen, 1979)
0,5-3 µg/L	aguas de riego (Azcue, 1993; O'Neill, 1995)
25 µg/L	agua en el suelo, valor de referencia MTR en Holanda (NMHPPE, 1998)
0,02-7	vegetales (Bowen, 1979; Azcue, 1993; O'Neill, 1995)
0,05-0,06	suelos, extraible con NH ₄ NO ₃ , valor de referencia en Alemania (Prueb, 1997)
0,1mg/L	solución del suelo, nivel tóxico (Bohn et al. 1985)
0,1	suelos, extraible con NH ₄ NO ₃ , nivel de intervención en Alemania (Prueb, 1997)
0,1-20	suelos naturales (O'Neill, 1995)
0,1-25	enmiendas calizas (Alloway, 1995)
0,2 mg/L	agua potable para ganado, máximo WQC (ESB, 1972)
0,2-10	peces (Azcue, 1993)
0,7	límite de detección de ICP-MS
0,8	suelos, extracto con HNO ₃ , en Suiza (Ordonnance OSOL, 1986)
1	rocas calizas y areniscas (Azcue, 1993)
1-900	arcillas y pizarras, rango de valores (Alloway, 1995)
1,5	rocas ígneas (Azcue, 1993)
1,5	corteza terrestre (Alloway, 1995)
1,5	mamíferos (Azcue, 1993)
1-25	suelos naturales sin anomalías, en Francia (Baize, 1997)
1-50	suelos naturales, rango (Alloway, 1968)
2	suelos naturales arenosos en Polonia (Dudka y Markert, 1992)
2 mg/L	agua de riego, uso continuo, máximo recomendado por US-EPA (Crook y Bastian, 1992)
2	rocas ígneas (Alloway, 1995)
2-20	suelos agrícolas, rango para Alemania (Kloke, 1980)
2-52	compost (Alloway, 1995)
2-1.200	fertilizantes (Alloway, 1995)
2,6	suelos naturales en Polonia (Dudka y Markert, 1992)
3	límite de detección para fluorescencia de rayos X
3-25	estiércol (Alloway, 1995)
3-30	lodos (Alloway, 1995)
4,6	suelos naturales limosos en Polonia (Dudka y Markert, 1992)
5	suelos naturales (Alloway, 1968)
5	suelos en RU (Barth y Hermite, 1987)
5	suelos, en Canadá (ICEQC, 1991)
5,2	suelos naturales en USA (Schacklette y Boerngen, 1984)
5-20	vegetales, nivel tóxico (McNichol y Beckett, 1985; Kabata Pendias y Pendias, 1992)
6	suelos (Azcue, 1993)
9	suelos naturales hidromorfos en Japón (Kitagishi y Yamane, 1981)
9,2	suelos naturales en China (Chen et al., 1991)
10	suelos, nivel máximo "trigger" para jardines en RU (ICRCL, 1987)
10	suelos, valor de referencia en RU (Barth y Hermite, 1987)
10	suelos naturales (Alloway, 1995)
10 mg/L	agua de riego, corto plazo en suelo de pH ³⁷ , máximo US-EPA (Crook y Bastian, 1992)
10	lodos, contenido máximo en Bélgica, Holanda y Noruega (O'Neill, 1995)
13	rocas metamórficas (Azcue, 1993)

13	arcillas y pizarras (Alloway, 1995)
14	suelos, nivel máximo para aplicación de lodos en Canadá (Sheppard et al., 1992)
19	suelos, valor de referencia en Bélgica (BWRHABTGG, 1995)
20	suelos, nivel de intervención para agricultura en Canadá (Sheppard et al., 1992)
20	suelos, nivel de intervención en Italia (GRER, 1996)
20	suelos agrícolas, nivel de intervención para Alemania (Kloke, 1980)
20	suelos, nivel máximo para aplicación de lodos en la UE (O'Neill, 1995)
20-25	suelos, nivel de intervención en áreas residenciales en Ontario (Sheppard et al., 1992)
20-50	suelos, nivel de toxicidad (Kabata Pendias y Pendias, 1992)
25-30	suelos, valor de referencia N1 en Galicia (CICDXLXG, 1997)
29	suelos, valor de referencia en Holanda (NMHPPE, 1994)
30-60	suelos naturales con moderadas anomalías, en Francia (Baize, 1997)
40	suelos, nivel máximo "trigger" para parques y zonas recreativas en RU (ICRCL, 1987)
40	suelos arenosos, nivel de toxicidad (O'Neill, 1995)
40	suelos, nivel ecotoxicológico (van der Berg, 1993)
45	suelos, nivel de intervención para Parques Naturales en Bélgica (Adriano et al., 1997)
45	suelos, nivel de intervención para agricultura en Bélgica (Stringer, 1990)
50	suelos, nivel de intervención para áreas comerciales en Ontario (Sheppard et al., 1992)
50	suelos, nivel de intervención en Holanda (NMHPPE, 1994)
50	suelos, nivel de intervención para áreas industriales en Canadá (ICEQC, 1991)
60-230	suelos naturales con fuertes anomalías, en Francia (Baize, 1997)
75	lodos, nivel máximo para agricultura en USA (USEPA, 1993) y Canadá (O'Neill, 1995)
110	suelos, nivel de intervención en áreas residenciales en Bélgica (Adriano et al., 1997)
200	suelos arcillosos, nivel de toxicidad (O'Neill, 1995)
200	suelos, nivel de intervención en áreas recreativas en Bélgica (Adriano et al., 1997)
300	suelos, nivel de intervención en áreas industriales en Bélgica (Adriano et al., 1997)
680	suelos, nivel de toxicidad humana (van der Berg, 1993)

Tabla 3.4.- Umbrales propuestos para el As. Los valores representan concentraciones totales y están expresados en mg/kg.

Suelos agrícolas		
1	Nivel de referencia	<20
2.1	Nivel de investigación recomendable	20-30
2.2	Nivel de investigación obligatoria	30-50
3	Nivel de intervención	>50
Nivel de intervención en suelos de parques naturales		>100
Nivel de intervención en suelos de áreas industriales		>300

3.1.3.2.- *Cadmio*

Se trata de un metal pesado de muy alta peligrosidad, dada su elevada capacidad de acumulación en los organismos y su fuerte toxicidad. Por otra parte no es un elemento necesario para los organismos.

El pH afecta sensiblemente a la solubilidad del Cd (Alloway, 1995); su retención, por la fase sólida, aumenta fuertemente al incrementarse el pH. Tiende a ser más móvil que la mayoría de los metales pesados.

Su comportamiento es similar al Ca^{2+} (Bohn et al., 1985) y está ligado al Zn (Alloway, 1995). Los suelos con CaCO_3 adsorben el Cd y reducen sensiblemente su biodisponibilidad. Al aumentar la materia orgánica y la capacidad de cambio del suelo se incrementa la adsorción del Cd. Con la materia orgánica forma complejos menos estables que los de otros metales pesados, como el Pb o Cu. Los óxidos de Fe también adsorben al Cd (García-Miragua y Page 1978). Son varios los autores que han encontrado una relación inversa entre la capacidad de cambio de los suelos y el contenido en Cd de las plantas (Alloway, 1995).

La forma más usual de presentarse el Cd disuelto en la solución del suelo es como Cd^{2+} , pero también puede encontrarse formando iones complejos: CdCl^+ , CdOH^+ , CdHCO_3^+ , CdCl_3^- , CdCl_4^{2-} , $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ y $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$, junto a complejos orgánicos. La forma más frecuente de precipitación es como octavita (CdCO_3).

El origen más frecuente de Cd son los sulfuros de cinc, concretamente la esfalerita y la greenockita. Como fuente de contaminación son las actividades mineras tipo Zn-Cu-Pb y las fundiciones de Pb y Zn.

Se presenta en pequeñas cantidades en la corteza terrestre y en los materiales originales que dan origen a los suelos 0,03-0,2 mg/kg (Tabla 3.5). Los suelos presentan normalmente una media de alrededor de 0,05-0,3 mg/kg. Los niveles de referencia se sitúan sobre los 0,5-3,0 mg/kg y los niveles de intervención para zonas agrícolas entre 2-12 mg/kg.

Los valores que se proponen para este contaminante se indican en la tabla 3.6.

Para suelos agrícolas.

* 1. Nivel de referencia. Las normativas europeas van, para este nivel, desde un valor mínimo de 0,7 mg/kg para Francia (Norma ASPITET; Baize, 1997) hasta 3,5 mg/kg para el Reino Unido (Barth y Hermite, 1987). En consecuencia se propone el valor de 2 mg/kg como límite para este umbral para los suelos ácidos y 3 mg/kg para los neutros y básicos.

* 3. Nivel de intervención. Los valores en el ámbito europeo se sitúan entre los 2 mg/kg en Bélgica (Adriano et al., 1997) y los 12 mg/kg de Holanda (NMHPPE, 1994). Se propone la cifra de 7 para los suelos ácidos y de 10 mg/kg para los neutros y básicos.

* Los umbrales de toxicidad: 2.1. Nivel de investigación recomendable y 2.2. Nivel de investigación obligatoria, se han establecido promediándolos entre los valores fijados para los niveles de referencia y de intervención, teniendo en cuenta los valores que se reproducen en la tabla 3.5.

* Para suelos de **parques y zonas forestales** el valor de intervención se fija en 15 mg/kg.

* En las **áreas industriales** se establece el valor de 30 mg/kg para la intervención, coincidiendo con el umbral definido para las áreas industriales de Bélgica (Adriano et al., 1997).

Tabla 3.5.- Valores característicos para el cadmio.

Las cifras están expresadas en mg/kg, excepto en las ocasiones en que se indican otras unidades. Suelos naturales = suelos sin contaminación antrópica. Valor de referencia = valor máximo para suelos normales. Nivel de intervención = suelos a descontaminar. Lodos = lodos residuales de depuradoras. Los valores en suelos se refieren siempre al horizonte superficial. Las cifras representan valores normales (medios o medianas), si no hay otra especificación. UE = Unión Europea. RU=Reino Unido. USA = Estados Unidos de Norteamérica.

0,5-620 ng/m ³	aire en Europa (Bowen, 1979)
0,02-0,06 µg/L	agua de lluvia (Azcue, 1993)
0,1 µg/L	agua de riego (Azcue, 1993)
0,4 µg/L	agua en el suelo, valor de referencia MTR en Holanda (NMHPPE, 1998)
0,001 mg/L	solución del suelo, nivel tóxico (Bohn et al. 1985)
0,003-0,08	suelos, extraíble con NH ₄ NO ₃ , nivel de referencia en Alemania (Prueb, 1997)
0,01 mg/L	agua de riego, uso continuo, máximo recomendado por US-EPA (Crook y Bastian, 1992)
<0,01-2	suelos agrícolas, rango para USA (Holmgren et al., 1993)
0,01-0,76	suelos, rango normal para Francia (Baize, 1997)
0,01-7	suelos naturales, rango (Swaine, 1955; Alloway, 1968; Bowen, 1979)
0,01-100	compost para agricultura (Alloway, 1995)
0,03	solución del suelo, nivel tóxico en Suiza (Ewers, 1991)
0,03-0,05	calizas y areniscas (Alloway, 1995)
0,03-0,2	rocas ígneas y sedimentarias (Ross, 1996)
0,04-0,1	enmiendas calizas (Alloway, 1995)
0,05	aguas de riego (Ross, 1996)
0,05	límite de detección para ICP-MS
0,05 mg/L	agua de riego, corto plazo en suelo de pH ³ 7, máximo US-EPA (Crook y Bastian, 1992)
0,05 mg/L	agua potable para ganado, máximo WQC (ESB, 1972)
0,05-0,45	suelos naturales sin anomalías, en Francia (Baize, 1997)
0,05-190	fertilizantes (Ross, 1996; Alloway, 1995)
0,06	suelos naturales (Swaine, 1955; Alloway, 1968)
0,08	suelos, extraíble con NH ₄ NO ₃ , nivel de intervención en Alemania (Prueb, 1997)
0,09-2	rocas ígneas (Alloway, 1995; Ross, 1996)
0,1-0,2	corteza terrestre (Bohn et al. 1985; Alloway, 1995; Baize, 1997)
0,1-0,8	estiércol (Alloway, 1995)
0,1-1	suelos agrícolas, rango para Alemania (Kloke, 1980)
0,1-2,4	vegetales (Bowen, 1979; Azcue, 1993)
0,1-3,2	mamíferos (Azcue, 1993)
0,13	suelos en Francia (Baize, 1997)
0,15	suelos cultivados, extraíble con HNO ₃ , Rep. Democ. Alemana (Machelett et al., 1993)
0,2	suelos cultivados, extraíble por HNO ₃ , en USA (Holmgren et al., 1993)
0,2	suelos en Alemania (Barth y Hermite, 1987)
0,2-41	suelos, rango para el Reino Unido (McGrath y Loveland, 1992)
0,2-139	organismos del suelo, rango (Martin y Coughtrey, 1982)
0,22	suelos cultivados de Francia (Baize, 1997)
0,22	arcillas (Alloway, 1995)
0,26	suelos agrícolas, en USA (Holmgren et al., 1993)
0,31	suelos cultivados, extraíble por HNO ₃ , en Suiza (Meyer, 1991)
0,41	suelos cultivados, extraíble con agua regia, en Polonia (Ducka, 1992)
0,44	suelos cultivados, República Federal Alemana (Crossman y Wustermann, 1992)
0,45	suelos naturales hidromorfos en Japón (Kitagishi y Yamane, 1981)
0,5	suelos, valor de referencia para Canadá (ICEQC, 1991)
0,7	suelos, valor de investigación en Francia (ASPITET, Baize, 1997)
0,7-2	suelos naturales con moderadas anomalías, en Francia (Baize, 1997)

0,8	suelos, Reino Unido (McGrath y Loveland, 1992)
0,8	suelos, valor de referencia en Holanda (NMHPPE, 1994)
0,8	suelos, valor de referencia en Bélgica (BVRHABTGG, 1995)
0,8	suelos, extraíble por HNO ₃ , nivel máximo para Suiza (Baize, 1977)
<1-240	arcillas, rango (Alloway, 1995)
<1-3410	lodos, rango de los utilizados en agricultura (Alloway, 1995)
1	suelos, en RU (Barth y Hermite, 1987)
1	suelos, nivel máximo con pH<7 para aplicar lodos en España (BOE 1/10/90)
1	suelos, valor de referencia N1 en Galicia (CICDXLXG, 1997)
1-3	suelos, ligera contaminación, clase 1 del GLC del RU (Kelly, 1979)
1-3	suelos, nivel máximo para aplicar lodos en la UE (McGrath et al., 1994)
1,6	suelos, nivel máximo para aplicación de lodos en Canadá (Sheppard et al., 1992)
2	límite de detección para Espectroscopía de absorción atómica
2	suelos, nivel de intervención, parques y agricultura en Bélgica (Adriano et al., 1997)
2	suelos, nivel máximo para aplicar lodos en Francia (AFNOR NF U 44-041, 1985)
2	suelos, valor de referencia en Francia (Barth y Hermite, 1987)
2	suelos, nivel de anomalía para los suelos de Francia (Godin, 1983)
2-7	suelos naturales con fuertes anomalías, en Francia (Baize, 1997)
2,5	suelos, extractos DTPA, nivel de toxicidad (Chang y Broadbent, 1981)
3	suelos, nivel máximo para aplicar lodos en Reino Unido (Ross, 1996)
3	suelos, valor de referencia en Alemania (Barth y Hermite, 1987)
3	suelos, nivel máximo “trigger” para jardines en Reino Unido (ICRCL, 1987)
3	suelos agrícolas, nivel de intervención para Alemania (Kloke, 1980)
3	suelos, nivel máximo con pH>7 para aplicar lodos en España (BOE 1/10/90)
3	suelos, nivel de intervención para agricultura en Canadá (Sheppard et al., 1992)
3,5	suelos, valor de referencia en RU (Barth y Hermite, 1987)
3-8	suelos, nivel tóxico (Kabata Pendias y Pendias, 1984)
3-10	suelos, contaminación moderada, clase 2 del GLC del RU (Kelly, 1979)
4	límite de detección para fluorescencia de rayos X
4	suelos, nivel de intervención para áreas residenciales, Ontario (Sheppard et al., 1992)
4	suelos, nivel de investigación en Francia (Godin, 1983)
5-30	vegetales contaminados (Kabata Pendias y Pendias, 1984)
5,4	suelos, extractos HNO ₃ , nivel de toxicidad (Chang y Broadbent, 1981)
6	suelos, nivel de intervención para áreas residenciales en Bélgica (Adriano et al., 1997)
6-8	suelos, nivel de intervención para áreas comerciales en Ontario (Sheppard et al., 1992)
10	suelos, nivel de tratamiento en Francia (Godin, 1983)
10-50	suelos, contaminación fuerte, clase 3 del GLC del RU (Kelly, 1979)
12	suelos, nivel de intervención en Holanda (NMHPPE, 1994)
12	suelos, nivel ecotoxicológico (van der Berg, 1993)
15	suelos, nivel máximo “trigger” para parques y zonas recreativas RU (ICRCL, 1987)
15	suelos, nivel de intervención para áreas recreativas en Bélgica (Adriano et al., 1997)
20	suelos, nivel máximo para aplicar lodos en USA (McGrath et al., 1994)
20	lodos, nivel máximo para aplicar a suelos con pH<7 en España (BOE1/10/90)
20	suelos, nivel de urgencia para Francia (Godin, 1983)
20-40	lodos, nivel máximo para agricultura en la UE (Alloway, 1995)
30	suelos, nivel de intervención para áreas industriales en Bélgica (Adriano et al., 1997)
35	suelos, umbral de toxicología humana (van der Berg, 1993)
40	lodos, nivel máximo para aplicar a suelos con pH>7 en España (BOE1/10/90)
>50	suelos, contaminación inusualmente fuerte, clase B del GLC del RU (Kelly, 1979)
85	lodos, nivel máximo para agricultura en USA (Alloway, 1995)

Tabla 3.6.- Umbrales propuestos para el Cd. Los valores representan concentraciones totales y están expresados en mg/kg.

Suelos agrícolas		pH <7	pH >7
1	Nivel de referencia	<2	<3
2.1	Nivel de investigación recomendable	2-3	3-5
2.2	Nivel de investigación obligatoria	3-7	5-10
3	Nivel de intervención	>7	>10
Nivel de intervención en suelos de parques naturales		>15	
Nivel de intervención en suelos de áreas industriales		>30	

3.1.3.3.- *Cobalto*

Por alteración de los minerales de Co (arseniuros, sulfuros y ciertos silicatos) se libera Co^{2+} y Co^{3+} que son bastante móviles en medios oxidantes y ácidos. Pero el Co no migra normalmente como fase soluble pues el Co^{2+} y el Co^{3+} son fuertemente adsorbidos por los óxidos de Fe y Mn y por la materia orgánica. Los quelatos de Co son muy móviles y muy disponibles para los organismos (Baize, 1997). Los óxidos, hidróxidos y carbonatos de Co son muy insolubles.

Se trata de un elemento necesario, en muy bajas concentraciones, para el crecimiento de plantas y animales. En dosis mayores de 25 mg/día es tóxico. Valores altos de Co en suelos pueden impedir la asimilación por las plantas de Fe y Cu.

La disponibilidad del Co es muy dependiente del pH. Siendo más móvil conforme el pH descende (Prueb, 1997). En medios alcalinos es muy poco móvil. Frecuentemente el Co está contenido o asociado a los minerales de Mn, mostrando ambos elementos un comportamiento similar en los suelos.

Como se desprende de la tabla 3.7, el contenido medio representativo de Co en la corteza terrestre es 20-23 mg/kg, correspondiendo valores más altos a las rocas ígneas ultrabásicas y básicas, como las peridotitas y los gabros, (150 mg/kg) y los valores más bajos a las rocas ígneas ácidas, como los granitos, y rocas sedimentarias, como areniscas y calizas, (1 mg/kg).

Los suelos naturales presentan concentraciones medias de 1-300, con valores frecuentes de 8-16 mg/kg. Los niveles de contaminación empiezan a partir de 10 mg/kg y los umbrales de intervención se sitúan entre 40-240 mg/kg.

Los valores propuestos para este contaminante se indican en la tabla 3.8.

Para suelos agrícolas.

* 1. Nivel de referencia. La reciente normativa holandesa (NMHPPE, 1994) fija el valor de referencia para este metal pesado en 20 mg/kg. Dado el carácter ácido de los suelos de este país, se propone este límite de 20 mg/kg para los suelos ácidos, ampliando a 50 mg/kg para los suelos neutros y alcalinos.

* 3. Nivel de intervención. Holanda sitúa este umbral en 240 mg/kg (NMHPPE, 1994). En la presente normativa se fija el valor de este límite en 100 para los suelos ácidos y de 300 mg/kg para los neutros y básicos.

* Los umbrales de toxicidad: 2.1. Nivel de investigación recomendable y 2.2. Nivel de investigación obligatoria, se han establecido promediándolos entre los

valores fijados para los niveles de referencia y de intervención, teniendo en cuenta los valores que se reproducen en la tabla 3.7.

* Para suelos de **parques y zonas forestales** el valor de intervención se fija en 300 mg/kg, independientemente del pH del suelo.

* Para los suelos de las **áreas industriales** se establece el nivel de intervención en 400 mg/kg.

Tabla 3.7.- Valores característicos para el cobalto.

Las cifras están expresadas en mg/kg, excepto en las ocasiones en que se indican otras unidades. Suelos naturales = suelos sin contaminación antrópica. Valor de referencia = valor máximo para suelos normales. Nivel de intervención = suelos a descontaminar. Lodos = lodos residuales de depuradoras. Los valores en suelos se refieren siempre al horizonte superficial. Las cifras representan valores normales (medios o medianas), si no hay otra especificación. UE = Unión Europea. RU=Reino Unido. USA = Estados Unidos de Norteamérica.

0,2-37 ng/m ³	aire, en Europa (Bowen, 1979)
0,2 µg/L	agua de riego (Azcue, 1993)
0,2-1 µg/L	agua de lluvia (Azcue, 1993)
0,2 µg/L	solución del suelo, máximo recomendable "Steeffwaarden" en Holanda (NMHPPE, 1998)
2,8 µg/L	agua en el suelo, valor de referencia MTR en Holanda (NMHPPE, 1998)
0,01 mg/L	solución del suelo, nivel tóxico (Bohn et al. 1985)
0,02-0,5	suelos, extraíble con NH ₄ NO ₃ , nivel de referencia en Alemania (Prueb, 1997)
0,02-1	vegetales (Allaway, 1968; Bowen, 1979; Azcue, 1993)
0,05 mg/L	agua de riego, uso continuo, máximo recomendado por US-EPA (Crook y Bastian, 1992)
0,1-4	calizas (Ross, 1996; Alloway, 1995)
0,1-20	rocas sedimentarias (Baize, 1997)
0,2-322	suelos, rango para Inglaterra y Gales (McGrath y Loveland, 1992)
0,3	areniscas (Ross, 1996; Alloway, 1995)
0,3-24	estiércol (Alloway, 1995)
0,4-3	enmiendas calizas (Alloway, 1995)
0,5	suelos, extraíble con NH ₄ NO ₃ , nivel de intervención en Alemania (Prueb, 1997)
<1-35	suelos, rango en Francia (Baize, 1997)
<1	mamíferos (Azcue, 1993)
1	granitos (Ross, 1996)
1 mg/L	agua potable para ganado, máximo WQC (ESB, 1972)
1-10	suelos agrícolas, rango para Alemania (Kloke, 1980)
1-12	fertilizantes (Alloway, 1995)
1-40	suelos naturales, rango (Allaway, 1968)
1-50	suelos naturales, rango (Bohn et al. 1985)
1-70	suelos naturales (Swaine, 1955; Bowen, 1979; Baize, 1997; Azcue, 1993)
1-110	rocas ígneas (Alloway, 1995)
1-260	lodos, rango (Alloway, 1995)
2-23	suelos naturales sin anomalías, en Francia (Baize, 1997)
4-40	vegetales, nivel de toxicidad (McNichol y Beckett, 1985)
5 mg/L	agua de riego, corto plazo en suelo de pH ⁷ , máximo US-EPA (Crook y Bastian, 1992)
8	suelos naturales (Allaway, 1968)
8-17	suelos, valor de referencia N1 en Galicia (CICDXLXG, 1997)
10	suelos, nivel de referencia en Canadá (ICEQC, 1991)
11	suelos, en Inglaterra y Gales (McGrath y Loveland, 1992)
14	suelos, en Francia (ASPITET, Baize, 1997)
15-50	vegetales, nivel de toxicidad (Kabata Pendias y Pendias, 1992)
19	arcillas (Alloway, 1995)
20	suelos, valor de referencia en Holanda (NMHPPE, 1994)
20	suelos, nivel máximo con aplicación de lodos en Canadá (Sheppard et al., 1992)
20-23	corteza terrestre (Alloway, 1995; Baize, 1997)

23-90	suelos naturales con moderadas anomalías, en Francia (Baize, 1997)
25	suelos, nivel de toxicidad extraíble con HNO ₃ en Suiza (Ordonnance OSOL, 1986)
25-50	suelos, nivel de toxicidad (Kabata Pendias y Pendias, 1992)
35-50	basaltos (Ross, 1996)
30	suelos, nivel de anomalía en Francia (Godin, 1983)
30	suelos, nivel de investigación (Baize, 1997)
40	corteza terrestre (Bohn et al. 1985)
40	suelos agrícolas, nivel de intervención en Canadá (Sheppard et al., 1992)
50	suelos, nivel de intervención en Italia (GRER, 1996)
50	suelos agrícolas, nivel de intervención para Alemania (Kloke, 1980)
50-40	suelos, nivel de intervención para áreas residenciales en Ontario (Sheppard et al., 1992)
60	suelos, nivel de investigación en Francia (Godin, 1983)
80-100	suelos, nivel de intervención para áreas comerciales en Ontario (Sheppard et al., 1992)
100-200	gabros y peridotitas (Baize, 1997)
105-148	suelos naturales con fuertes anomalías, en Francia (Baize, 1997)
110-150	serpentinas (Ross, 1996)
150	suelos, nivel de tratamiento en Francia (Godin, 1983)
240	suelos, nivel de intervención en Holanda (NMHPPE, 1994)
240	suelos, nivel de ecotoxicidad (van der Berg, 1993)
300	suelos, nivel de urgencia en Francia (Godin, 1983)
300	suelos, nivel de intervención en áreas industriales en Canadá (ICEQC, 1991)
450	suelos, nivel de toxicidad humana (van der Berg, 1993)

Tabla 3.8.- Umbrales propuestos para el Co. Los valores representan concentraciones totales y están expresados en mg/kg.

Suelos agrícolas			
		pH <7	pH >7
1	Nivel de referencia	<20	<50
2.1	Nivel de investigación recomendable	20-50	50-150
2.2	Nivel de investigación obligatoria	50-100	150-300
3	Nivel de intervención	>100	>300
Nivel de intervención en suelos de parques naturales		>300	
Nivel de intervención en suelos de áreas industriales		>400	

3.1.3.4.- **Cromo**

Es un elemento esencial para los organismos.

El Cr puede presentarse bajo diferentes estados de oxidación en los suelos, sus formas más estables son el Cr^{3+} y el Cr^{6+} , siendo el primero el más estable (McGrath, 1995). El Cr^{3+} es poco tóxico y es relativamente inmóvil, mientras que el Cr^{6+} es muy tóxico y se mueve con facilidad en los suelos porosos y con pH de moderado a alto (Baize, 1997), por lo que llega a estar presente en el horizonte subsuperficial de los suelos contaminados. La movilidad del Cr aumenta al disminuir el pH, pero es mucho menos sensible a las variaciones del pH que el Pb, Zn, Cd y Co (Prueb, 1997). El Cr (IV) existe como anión, es un oxidante fuerte y tiene una marcada tendencia a reducirse (sobre todo en presencia de materia orgánica y de óxidos de Mn) en grandes concentraciones (Bohn et al., 1985).

En la corteza terrestre se presenta con una composición media de 100 mg/kg, siendo mucho más abundante en las rocas ígneas ultramáficas, como serpentinas (que puede llegar a 2980 mg/kg) que en las rocas ígneas ácidas, y sedimentarias, como areniscas y calizas (11-35 mg/kg). En los suelos los valores representativos pueden estar entre 80-20 mg/kg, pero los contenidos van a variar mucho en función del material original del que proceda el suelo, por ejemplo los suelos desarrollados sobre serpentinas presentan rangos de 100-7000 (McGrath, 1995).

Los niveles de referencia se sitúan en el intervalo de 37-600 y los de intervención en 130-1000 (Tabla 3.9). En la tabla 3.10 se reproduce los límites a cumplir por la presente normativa.

Para suelos agrícolas.

* 1. Nivel de referencia. Los valores de referencia que se establecen en las normativas europeas van desde un valor mínimo de 37 mg/kg para Bélgica (BVRHABTGG, 1995) hasta los 150 mg/kg de Francia (Norma AFNOR, 1985). El límite inferior de 37 mg/kg parece demasiado bajo si se considera que: 41 es el valor medio de los suelos de Inglaterra y Gales (McGrath y Loveland, 1992); 65 es el valor medio representativo para los suelos de Francia (Baize, 1997) y 100 es la media de los suelos del Reino Unido (Barth y Hermite, 1987). Por todo ello, se propone 100 mg/kg como umbral y dado que es un metal pesado muy poco sensible a las variaciones del pH no se establecen diferencias entre los suelos ácidos y los alcalinos.

* 3. Nivel de intervención. Los niveles de intervención que se definen en el ámbito europeo presenta una amplia dispersión, situándose entre los 100 mg/kg en Italia (GRER, 1996) y los 750 mg/kg de Francia, según la propuesta de Godin

(1983). Se propone el valor de 450 mg/kg para definir este umbral en la presente normativa.

* Los umbrales de toxicidad: 2.1. Nivel de investigación recomendable y 2.2. Nivel de investigación obligatoria, se promedian entre los valores otorgados a los niveles de referencia y de intervención, teniendo en cuenta los valores que se reproducen en la tabla 3.9.

* Para suelos de **parques y zonas forestales** el valor de intervención se fija en 500 mg/kg.

* En las **áreas industriales** se establece el nivel de intervención en 1000 mg/kg.

Tabla 3.9.- Valores característicos para el cromo.

Las cifras están expresadas en mg/kg, excepto en las ocasiones en que se indican otras unidades. Suelos naturales = suelos sin contaminación antrópica. Valor de referencia = valor máximo para suelos normales. Nivel de intervención = suelos a descontaminar. Lodos = lodos residuales de depuradoras. Los valores en suelos se refieren siempre al horizonte superficial. Las cifras representan valores normales (medios o medianas), si no hay otra especificación. UE = Unión Europea. RU=Reino Unido. USA = Estados Unidos de Norteamérica.

25 ng/m ³	aire, en Europa (Bowen, 1979)
1,0 µg/L	agua de riego (Azcue, 1993)
8,7 µg/L	agua en el suelo, valor de referencia MTR en Holanda (NMHPPE, 1998)
0,001 mg/L	solución del suelo, nivel tóxico (Bohn et al. 1985)
0,01-33	mamíferos (Azcue, 1993)
0,015-0,05	suelos, extraíble con NH ₄ NO ₃ , nivel de referencia en Alemania (Prueb, 1997)
0,02	nivel mínimo de detección con ICP-MS
0,03-14	vegetales (Bowen 1979; Azcue,1993)
0,1 mg/L	agua de riego, uso continuo, máximo recomendado por US-EPA (Crook y Bastian, 1992)
0,1	suelos, extraíble con NH ₄ NO ₃ , nivel de intervención en Alemania (Prueb, 1997)
0,2-838	suelos, rango para Inglaterra y Gales (McGrath y Loveland, 1992)
0,7	extractos DTPA en suelos, nivel de toxicidad (Chang y Broadbent,1981)
1 mg/L	agua de riego, corto plazo en suelo de pH≥7, máximo US-EPA (Crook y Bastian, 1992)
1 mg/L	agua potable para ganado, máximo WQC (ESB, 1972)
1-55	estiércol (Alloway, 1995)
1,8-410	compost (Alloway, 1995)
2	nivel mínimo de detección con Fluorescencia de Rayos-X
2-50	suelos agrícolas, rango para Alemania (Kloke, 1980)
2-118	suelos, rango normal para Francia (Baize, 1997)
4	granitos (Alloway, 1995)
3,8	suelos, extractos HNO ₃ , nivel de toxicidad (Chang y Broadbent,1981)
5-30	vegetales, nivel de toxicidad (Kabata Pendias y Pendias, 1992)
5-1000	suelos naturales, rango (Allaway, 1968)
5-1500	suelos naturales, rango (Swaine, 1955; Bowen, 1979)
5-3000	suelos naturales, rango (Bohn et al. 1985)
8-40600	lodos, rango (Alloway, 1995)
10	nivel mínimo de detección con Espectroscopía de Absorción Atómica
10-15	enmiendas calizas (Alloway, 1995)
10-90	suelos naturales sin anomalías, en Francia (Baize, 1997)
11	calizas (Alloway, 1995)
16,8	suelos cultivados, extraíble con agua regia, en Polonia (Ducka, 1992)
19	suelos cultivados, extraíble con HNO ₃ , Rep. Democ. Alemana (Machelett et al., 1993)
20	suelos naturales (Allaway, 1968)
30	suelos cultivados, extraíble por HNO ₃ , en Suiza (Meyer,1991)
30	suelos, en Alemania (Barth y Hermite, 1987)
35	arenisca (Alloway, 1995)
37	suelos, valor de referencia en Bélgica (BVRHABTGG, 1995)
41	suelos, de Inglaterra y Gales (McGrath y Loveland, 1992)
60-70	suelos, valor de referencia N1 en Galicia (CICDXLXG, 1997)
35	64 suelos naturales hidromorfos en Japón (Kitagishi y Yamane, 1981)
65	suelos en Francia (Baize, 1997)
66-245	fertilizantes (Alloway, 1995)
75	suelos, extracto con HNO ₃ , en Suiza (Ordonnance OSOL, 1986)
75-100	suelos, nivel de toxicidad (Kabata Pendias y Pendias, 1992)
90	arcillas (Alloway, 1995)

90-150	suelos naturales con moderadas anomalías, en Francia (Baize, 1997)
100	corteza terrestre (Bohn et al. 1985)
100	suelos, nivel de investigación en Francia (ASPITET, Baize, 1997)
100	suelos, valor de referencia (suelos normales) en Holanda (NMHPPE, 1994)
100	suelos, valor de referencia en Alemania (Barth y Hermite, 1987)
100	suelos, en RU (Barth y Hermite, 1987)
100	suelos, nivel máximo con pH<7 para aplicar lodos en España (BOE 1/10/90)
100	suelos, nivel de intervención en Italia (GRER, 1996)
100	suelos agrícolas, nivel de intervención para Alemania (Kloke, 1980)
100-150	suelos, nivel máximo para aplicar lodos en la UE (McGrath et al., 1994)
100-200	corteza terrestre (Alloway, 1995; Baize, 1997)
100-200	suelos, ligera contaminación, clase 1 del GLC del RU (Kelly, 1979)
120	suelos, máximo permitido para aplicar lodos en Canadá (Sheppard et al., 1992)
130	suelos, nivel de intervención para Parques Naturales en Bélgica (Adriano et al., 1977)
130	suelos, nivel de intervención para agricultura en Bélgica (Adriano et al., 1977)
150	suelos, nivel máximo con pH>7 para aplicar lodos en España (BOE 1/10/90)
150	suelos, nivel de anomalía en Francia (Godin, 1983)
150	suelos, valor de referencia en Francia (AFNOR, 1985)
150-534	suelos naturales con fuertes anomalías, en Francia (Baize, 1997)
200	basaltos (Alloway, 1995)
200-500	suelos, contaminación moderada, clase 2 del GLC del RU (Kelly, 1979)
230	suelos, nivel ecotoxicológico (van der Berg, 1993)
300	suelos, nivel de intervención para áreas residenciales en Bélgica (Adriano et al., 1997)
300	suelos, nivel de investigación en Francia (Godin, 1983)
380	suelos, nivel de intervención en Holanda (NMHPPE, 1994)
400	suelos, nivel de contaminación en RU (Alloway, 1995)
500	suelos, nivel de intervención para áreas recreativas en Bélgica (Adriano et al., 1997)
500-2500	suelos, fuerte contaminación, clase 3 del GLC del RU (Kelly, 1979)
600	lodos, para aplicar en agricultura en UE (Alloway, 1995)
600	suelos, valor de referencia en RU (Barth y Hermite, 1987)
600	suelos, nivel máximo “trigger” para jardines en RU (ICRCL, 1987)
600	suelos, jardines familiares en Inglaterra (Baize, 1997)
750	suelos, nivel de intervención en Canadá (Sheppard et al., 1992)
750	suelos, nivel de tratamiento en Francia (Godin, 1983)
800	suelos, nivel de intervención para áreas industriales en Bélgica (Adriano et al., 1997)
838	suelos, en Inglaterra y Gales (McGrath y Loveland, 1992)
1000	suelos, nivel máximo “trigger” para parques y espacios abiertos en RU (ICRCL, 1987)
1000	suelos, nivel de intervención, ár. residenc. y comerc. en Ontario (Sheppard et al., 1992)
1000	lodos, nivel máximo para aplicar a suelos con pH<7 en España (BOE 1/10/90)
1500	suelos, nivel máximo permitido para aplicar lodos en USA (McGrath et al., 1994)
1500	suelos, nivel de urgencia en Francia (Godin, 1983)
1500	lodos, nivel máximo para aplicar a suelos con pH>7 en España (BOE 1/10/90)
2000-2980	serpentinicas (Alloway, 1995)
2250	suelos, umbral de toxicología humana (van der Berg, 1993)
>2500	suelos, contaminación inusualmente fuerte, clase B del GLC del RU (Kelly, 1979)
3000	lodos, para aplicar en agricultura en USA (Alloway, 1995)

Tabla 3.10.- Umbrales propuestos para el Cr. Los valores representan concentraciones totales y están expresados en mg/kg.

Suelos agrícolas	
	pH <7
1	Nivel de referencia <100
2.1	Nivel de investigación recomendable 100-250
2.2	Nivel de investigación obligatoria 250-450
3	Nivel de intervención >450
Nivel de intervención en suelos de parques naturales >500	
Nivel de intervención en suelos de áreas industriales >1000	

3.1.3.5.- *Cobre*

El cobre es uno de los más importantes elementos para las plantas y los animales. El exceso de Cu puede producir deficiencia de Zn y viceversa. Las formas asimilables por las plantas son el $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ para los suelos ácidos y como $\text{Cu}(\text{OH})_2$ en los neutros y alcalinos. El Cu es fuertemente fijado en los suelos y por tanto es un metal muy poco móvil (Baker y Senft, 1995) y muy poco sensible a los cambios de pH (Prueb, 1997). La materia orgánica y los óxidos de Fe y Mn son los parámetros más importantes para la adsorción del Cu, jugando las arcillas y la capacidad de cambio acciones mucho menos decisivas. Los ácidos húmicos y fúlvicos se unen fuertemente al Cu^{2+} formando quelatos solubles.

Son muy numerosos los minerales que por alteración liberan Cu, como son los sulfuros, sulfatos, sulfosales y carbonatos; principalmente: calcopirita CuFeS_2 , cuprita Cu_2O , malaquita $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ y azurita $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$.

En los suelos podemos encontrar el Cu como: iones solubles, complejos inorgánicos solubles, complejos orgánicos solubles, formando complejos orgánicos estables, adsorbido por los óxidos de Mn, Fe y Al, adsorbido por la materia orgánica y por las arcillas, y formando parte de las estructuras de los minerales. En general el Cu se encuentra unido al complejo de cambio más que formando minerales. Los suelos con altos contenidos en materia orgánica toleran altas concentraciones de Cu.

En la corteza terrestre se presenta con una concentración media de 45-50 mg/kg (Alloway, 1995; Baize, 1997). En cuanto a las rocas, como ocurre con muchos de los metales pesados, los contenidos más bajos se presentan en las rocas ígneas ácidas y en las sedimentarias tipo calizas y areniscas, con valores desde los 5,5 mg/kg de las calizas, hasta los 30 mg/kg. Los contenidos de las rocas ígneas básicas, como los basaltos, los valores se suben hasta los 90 mg/kg de media (Baker y Senft, 1995).

En los suelos naturales los valores más frecuentes son de 10-30 mg/kg (tabla 3.11). Los niveles de referencia se sitúan entre 17-100 mg/kg y los de intervención oscilan entre 100-800, quedando los umbrales para los suelos agrícolas reducidos a 100-200.

En la tabla 3.12 se reproducen los umbrales que fija esta normativa.

Para suelos agrícolas.

* 1. Nivel de referencia. Los valores de referencia que se establecen en las normativas europeas comienzan con el valor mínimo de 17 mg/kg para Bélgica (BVRHA BTGG, 1995) y terminan con 100 mg/kg para Francia (Norma AFNOR, 1985) y Alemania (Barth y Hermite, 1987). El límite inferior de 17 mg/kg parece

demasiado bajo si se considera que: 20 mg/kg es el valor medio para los suelos naturales, no contaminados, según Allaway (1968); 23 es el valor medio de los suelos de Inglaterra y Gales (McGrath y Loveland, 1992); 30 es el valor medio representativo para los suelos agrícolas de USA (Holmgren et al., 1993), para los suelos de Alemania (Barth y Hermite, 1987) y también para los suelos en general según Azcue (1993). Por todo ello, se propone 50 mg/kg como umbral para los suelos ácidos y de 100 para los neutros y alcalinos.

* 3. Nivel de intervención. Los niveles de intervención que se definen en la Unión Europea se sitúan entre los 100 mg/kg en Italia (GRER, 1996) y los 500 mg/kg de Francia, según la propuesta de Godin (1983). Se propone el valor de 300 mg/kg para los suelos ácidos y de 500 mg/kg para los neutros y alcalinos.

* Los umbrales de toxicidad: 2.1. Nivel de investigación recomendable y 2.2. Nivel de investigación obligatoria, se promedian entre los valores otorgados a los niveles de referencia y de intervención, teniendo en cuenta los valores que se reproducen en la tabla 3.11.

* Para suelos de **parques y zonas forestales** el valor de intervención se fija en 500 mg/kg.

* En las **áreas industriales** se establece el nivel de intervención en 1000 mg/kg.

Tabla 3.11.- Valores característicos para el cobre.

Las cifras están expresadas en mg/kg, excepto en las ocasiones en que se indican otras unidades. Suelos naturales = suelos sin contaminación antrópica. Valor de referencia = valor máximo para suelos normales. Nivel de intervención = suelos a descontaminar. Lodos = lodos residuales de depuradoras. Los valores en suelos se refieren siempre al horizonte superficial. Las cifras representan valores normales (medios o medianas), si no hay otra especificación. UE = Unión Europea. RU=Reino Unido. USA = Estados Unidos de Norteamérica.

340 ng/m ³	aire, en Europa (Bowen, 1979)
0,01-15 µg/L	agua de lluvia (Azcue, 1993)
1,5 µg/L	agua en el suelo, valor de referencia MTR en Holanda (NMHPPE, 1998)
3 µg/L	agua de riego (Azcue, 1993)
0,02	nivel mínimo de detección con ICP-MS
0,03-0,3mg/L	solución del suelo, nivel tóxico (Bohn et al. 1985)
0,2 mg/L	agua de riego, uso continuo, máximo recomendado por US-EPA (Crook y Bastian, 1992)
0,2-538	rango para organismos del suelo (Martin y Coughtrey, 1982)
0,25-0,4	suelos, extraíble con NH ₄ NO ₃ , nivel de referencia en Alemania (Prueb, 1997)
0,5 mg/L	agua potable para ganado, máximo WQC (ESB, 1972)
0,5-495	suelos agrícolas, rango para USA (Holmgren et al., 1993)
0,7	solución del suelo, nivel tóxico en Suiza (Ewers,1991)
1	nivel mínimo de detección con Fluorescencia de Rayos-X
1	suelos, extraíble con NH ₄ NO ₃ , nivel de intervención en Alemania (Prueb, 1997)
1-20	suelos agrícolas, rango para Alemania (Kloke, 1980)
1-26	mamíferos (Azcue, 1993)
1-300	fertilizantes (Alloway, 1995)
1-1508	suelos, rango para Inglaterra y Gales (McGrath y Loveland, 1992)
2-20	suelos naturales sin anomalías, en Francia (Baize, 1997)
2-28	suelos naturales, rango normal para Francia (Baize, 1997)
2-100	suelos naturales, rango (Alloway, 1968; Bohn et al. 1985)
2-172	estiércol (Alloway, 1995)
2-250	suelos naturales, rango (Swaine, 1955; Bowen, 1979)
4-20	vegetales, (Alloway, 1968; Bowen 1979; Azcue, 1993)
4,2	suelos, extractos DTPA, nivel de toxicidad (Chang y Broadbent, 1981)
5	nivel mínimo de detección con Espectroscopía de Absorción Atómica
5	suelos, extraíble con EDTA en RU (Barth y Hermite, 1987)
5 mg/L	agua de riego, corto plazo en suelo de pH≥7, máximo US-EPA (Crook y Bastian, 1992)
5,5	calizas (Alloway, 1995)
6,3	suelos cultivados, extraíble con agua regia, en Polonia (Ducka, 1992)
8,8	suelos cultivados, extraíble con HNO ₃ , Rep. Democ. Alemana (Machelett et al., 1993)
12,4	suelos naturales, en Francia (Baize, 1997)
13-90	rocas ígneas (Alloway, 1995)
13-3580	compost (Alloway, 1995)
15	suelos cultivados, República Federal Alemana (Crossman y Wustermann, 1992)
17	suelos, valor de referencia en Bélgica (BVRHABTGG, 1995)
18,5	suelos cultivados, extraíble por HNO ₃ , en USA (Holmgren et al., 1993)
20	suelos naturales (Alloway, 1968)
20-25	suelos, valor de referencia N1 en Galicia (CICDXLXG, 1997)
20-62	suelos naturales con moderadas anomalías, en Francia (Baize, 1997)
20-100	vegetales, nivel de toxicidad (Kabata Pendias y Pendias, 1992)
21,5	suelos, extractos HNO ₃ , nivel de toxicidad (Chang y Broadbent, 1981)
23	suelos, Inglaterra y Gales (McGrath y Loveland, 1992)
23,6	suelos cultivados, extraíble por HNO ₃ , en Suiza (Meyer, 1991)
30	arenisca (Alloway, 1995)
30	suelos agrícolas de USA (Holmgren et al., 1993)

30	suelos en Alemania (Barth y Hermite, 1987)
30	suelos (Azcue, 1993)
32	suelos naturales hidromorfos en Japón (Kitagishi y Yamane, 1981)
35	suelos, nivel de investigación en Francia (ASPTTET, Baize, 1997)
36	suelos, valor de referencia en Holanda (NMHPPE, 1991)
39	arcillas (Alloway, 1995)
45-50	corteza terrestre (Alloway, 1995; Baize, 1997)
50	suelos, extraíble con EDTA, nivel máximo ("trigger") RU (ICRCL, 1978)
50	suelos, nivel máximo con $\text{pH} < 7$ para aplicar lodos en España (BOE 1/10/90)
50	suelos, extracto con HNO_3 , en Suiza (Ordonnance OSOL, 1986)
50	suelos agrícolas, extraíble con EDTA, Inglaterra (Baize, 1997)
50-140	suelos, nivel máximo para aplicar lodos en la UE (McGrath et al., 1994)
60-125	suelos, nivel de toxicidad (Kabata Pendias y Pendias, 1992)
70	corteza terrestre (Bohn et al. 1985)
100	suelos, máximo permitido para aplicar lodos en Canadá (Sheppard et al., 1992)
100	suelos, nivel de anomalía en Francia (Godin, 1983)
100	suelos, valor de referencia en Francia (AFNOR, 1985)
100	suelos, valor de referencia en Alemania (Barth y Hermite, 1987)
100-200	suelos, ligera contaminación, clase 1 del GLC del RU (Kelly, 1979)
100	suelos, nivel de intervención en Italia (GRER, 1996)
100	suelos agrícolas, nivel de intervención para Alemania (Kloke, 1980)
130	suelos, nivel máximo "trigger" para usos varios en RU (ICRCL, 1978)
140	suelos no calcáreos, extr. con EDTA, nivel de referencia en RU (Barth y Hermite, 1987)
150	suelos, nivel de intervención en Canadá (Sheppard et al., 1992)
190	suelos, nivel ecotoxicológico (van der Berg, 1993)
190	suelos, nivel de intervención en Holanda (NMHPPE, 1991)
200	suelos, nivel de intervención para Parques Naturales y agric. en Bélgica (Stringer, 1990)
200	suelos, nivel de intervención para áreas residenciales en Ontario (Sheppard et al., 1992)
200	suelos, nivel de investigación en Francia (Godin, 1983)
200-500	suelos, contaminación moderada, clase 2 del GLC del RU (Kelly, 1979)
210	suelos, nivel máximo con $\text{pH} > 7$ para aplicar lodos en España (BOE 1/10/90)
280	suelos calcáreos, extraíble con EDTA, nivel de referencia en RU (Barth y Hermite, 1987)
300	suelos, nivel de intervención para áreas comerciales en Ontario (Sheppard et al., 1992)
400	suelos, nivel de intervención para áreas residenciales en Bélgica (Adriano et al., 1997)
500	suelos, nivel de intervención para áreas recreativas en Bélgica (Adriano et al., 1997)
500	suelos, nivel de tratamiento en Francia (Godin, 1983)
500-2500	suelos, fuerte contaminación, clase 3 del GLC del RU (Kelly, 1979)
800	suelos, nivel de intervención para áreas industriales en Bélgica (Adriano et al., 1997)
1000	suelos, nivel de urgencia en Francia (Godin, 1983)
1000	lodos, nivel máximo para aplicar a suelos con $\text{pH} < 7$ en España (BOE 1/10/90)
1000-1750	lodos, para aplicar en agricultura en Unión Europea (Alloway, 1995)
1500	suelos, nivel máximo para aplicar lodos en USA (McGrath et al., 1994)
1750	lodos, nivel máximo para aplicar a suelos con $\text{pH} > 7$ en España (BOE 1/10/90)
>2500	suelos, contaminación inusualmente fuerte, clase B del GLC del RU (Kelly, 1979)
3000	lodos, nivel máximo permitido para agricultura en USA (Alloway, 1995)
4300	lodos, para aplicar en agricultura en USA (Alloway, 1995)
16000	suelos, nivel toxicológico humano (van der Berg, 1993)

Tabla 3.12.- Umbrales propuestos para el Cu. Los valores representan concentraciones totales y están expresados en mg/kg.

		Suelos agrícolas	
		pH <7	pH >7
1	Nivel de referencia	<50	<100
2.1	Nivel de investigación recomendable	50-150	100-300
2.2	Nivel de investigación obligatoria	150-300	300-500
3	Nivel de intervención	>300	>500
Nivel de intervención en suelos de parques naturales		>500	
Nivel de intervención en suelos de áreas industriales		>1000	

3.1.3.6.- Mercurio

Las formas de mercurio en suelos son Hg, Hg^{2+} y Hg_2^{2+} , dependiendo de las condiciones de oxidación-reducción, siendo las dos primeras las formas más frecuentes. Su forma de presentación está regulada por las condiciones de pH, Eh concentración de Cl^- y actividad microbiana (Steinnes, 1995).

Debido a su tendencia a formar complejos el Hg^{2+} ocurre muy raramente como ión en los suelos. A pH ácido la forma más estable son los complejos de HgCl_2 . Por encima de pH de 7 es el $\text{Hg}(\text{OH})_2$ la forma estable. En la formación de complejos la materia orgánica juega un importante papel. Su disponibilidad no está influenciada por el pH.

El Hg también tiene tendencia a unirse al S^{2-} . En condiciones fuertemente reductoras el Hg es estable en presencia de H_2S o HS^- , pero al aumentar el potencial redox se produce la precipitación del HgS . En el horizonte superficial de los suelos el Hg pasa a Hg^{2+} (Steinnes, 1995).

Cuando su concentración es suficientemente alta forma haluros complejos, Hg_2I_2 , Hg_2Cl_2 y Hg_2Br_2 .

No es considerado como elemento necesario para los organismos.

En los suelos el Hg normalmente está inmovilizado, adsorbido o unido a la fracción mineral y a la orgánica, quedando solo una muy pequeña parte disuelto. También presenta una determinada tendencia a volatilizarse. La metilación de metales inorgánicos por bacterias es un fenómeno geoquímico relativamente importante que puede afectar a elementos traza como Hg, As y Sn. Especialmente importante es la metilación de Hg resultando CH_3Hg^+ que es un compuesto mucho más tóxico que el mercurio.

Los contenidos medios de Hg de la corteza terrestre oscilan alrededor de los 0,05 mg/kg. Sus contenidos son muy bajos en las rocas ígneas (0,004-0,08 mg/kg) y más altos en las sedimentarias (tabla 3.13), como las areniscas y también en las pizarras (0,3 mg/kg).

En suelos un contenido representativo es 0,05 mg/kg, pero la concentración de mercurio puede variar ampliamente, dentro del rango de 0,005-4,6 (tabla 3.13). Los niveles de referencia oscilan entre 0,3 y 2 mg/kg y los de intervención, para suelos agrícolas, alcanzan los 10 mg/kg en algunas normativas.

En la tabla 3.14 se reproduce los límites a cumplir por la presente normativa.

Para suelos agrícolas.

* 1. Nivel de referencia. Los valores de referencia que se establecen en las normativas europeas van desde un valor mínimo de 0,3 mg/kg para Holanda (NMHPPE, 1994) hasta el valor de 2 mg/kg establecido por Alemania (Barth y Hermite, 1987). 0,3 mg/kg resulta algo bajo y la cifra de 1 mg/kg parece más correcta ya que es la aceptada para este umbral por las normativas francesa y del Reino Unido (Barth y Hermite, 1987) y también es éste el límite para aplicar lodos a suelos ácidos en España (BOE 1/10/90). Como en la biodisponibilidad del Hg apenas depende del pH, no se establecen escalas para los suelos ácidos y los neutros o alcalinos. Se propone, pues, el valor de 1 mg/kg para este umbral.

* 3. Nivel de intervención. En la definición del nivel de intervención de las normativas europeas hay bastante convergencia situándose en 10 mg/kg (tabla 3.13), por lo que este es el valor establecido en esta normativa.

* Los umbrales de toxicidad: 2.1. Nivel de investigación recomendable y 2.2. Nivel de investigación obligatoria, se promedian entre los valores otorgados a los niveles de referencia y de intervención, teniendo en cuenta los valores que se reproducen en la tabla 11.

* Los **parques y zonas forestales** presentan un valor de intervención de 15 mg/kg.

* Para los suelos de las **áreas industriales** se establece el nivel de intervención en 30 mg/kg, de acuerdo con la normativa belga (Adriano et al., 1997).

Tabla 3.13.- Valores característicos para el mercurio.

Las cifras están expresadas en mg/kg, excepto en las ocasiones en que se indican otras unidades. Suelos naturales = suelos sin contaminación antrópica. Valor de referencia = valor máximo para suelos normales. Nivel de intervención = suelos a descontaminar. Lodos = lodos residuales de depuradoras. Los valores en suelos se refieren siempre al horizonte superficial. Las cifras representan valores normales (medios o medianas), si no hay otra especificación. UE = Unión Europea. RU=Reino Unido. USA = Estados Unidos de Norteamérica.

<3 ng/m ³	aire en Europa (Bowen, 1979)
0,1 µg/L	agua de riego (Azcue, 1993)
0,2 µg/L	agua en el suelo, valor de referencia MTR en Holanda (NMHPPE, 1998)
0,001 mg/L	solución del suelo, nivel tóxico (Bohn et al. 1985)
0,001	suelos, extraible con NH ₄ NO ₃ , nivel de referencia en Alemania (Prueb, 1997)
0,004-0,08	rocas ígneas (Alloway, 1995)
0,005	suelos, extraible con NH ₄ NO ₃ , nivel de intervención en Alemania (Prueb, 1997)
0,005-0,1	suelos naturales, rango (Bohn et al. 1985)
0,005-0,17	vegetales (Bowen, 1979)
0,01 mg/L	agua potable para ganado, máximo WQC (ESB, 1972)
0,01-0,36	estiércol (Alloway, 1995)
0,01-0,5	suelos naturales, rango (Bowen, 1979)
0,01-2,9	fertilizantes (Alloway, 1995)
0,01-4,6	suelos en USA, rango (Shacklette et al., 1971)
0,02-0,2	suelos naturales sin anomalías, en Francia (Baize, 1997)
0,02-0,2	suelos naturales, rango (Alloway, 1968)
0,05	suelos naturales (Alloway, 1968)
0,05	corteza terrestre (Alloway, 1995)
0,05	enmiendas calizas (Alloway, 1995)
0,06	suelos en Suecia (Andersson, 1967)
0,09-21	compost para agricultura (Alloway, 1995)
0,1	límite de detección para ICP-MS
0,1	suelos en Alemania (Barth y Hermite, 1987)
0,1	suelos en RU (Barth y Hermite, 1987)
0,1	suelos en USA (Shacklette et al., 1971)
0,1	suelos en Canadá (Frank et al., 1971)
0,1-1	suelos agrícolas, rango para Alemania (Kloke, 1980)
0,13	Suelos en RU (Ure y Berrow, 1982)
0,16	calizas (Alloway, 1995)
0,18	arcillas (Alloway, 1995)
0,19	suelos en Noruega (Lag y Steinnes, 1978)
0,2-0,45	suelos naturales con moderadas anomalías, en Francia (Baize, 1997)
0,29	areniscas (Alloway, 1995)
0,3	suelos, valor de referencia en Holanda (NMHPPE, 1994)
0,3-5	suelos, nivel tóxico (Kabata Pendias y Pendias, 1984)
0,32	suelos naturales hidromorfos en Japón (Kitagishi y Yamane, 1981)
0,5	suelos, nivel máximo para aplicación de lodos en Canadá (Sheppard et al., 1992)
0,55	suelos, valor de referencia en Bélgica (BVRHABTGG, 1995)
0,8	suelos, nivel de intervención para agricultura en Canadá (Sheppard et al., 1992)
0,8	suelos, extraible por HNO ₃ , nivel máximo para Suiza (Ewers, 1991)
1	suelos, valor de referencia en Francia (Barth y Hermite, 1987)
1	suelos, valor de referencia en RU (Barth y Hermite, 1987)
1	suelos, nivel máximo con pH<7 para aplicar lodos en España (BOE 1/10/90)
1	suelos, nivel máximo "trigger" para jardines en Reino Unido (ICRCL, 1987)
1	suelos, nivel de intervención para áreas residenciales en Canadá (Sheppard et al., 1992)

1	suelos extraíble por HNO ₃ , nivel máximo para Suiza (Baize, 1977)
1-1,5	suelos, nivel máximo para aplicar lodos en la UE (McGrath et al., 1994)
1,5	suelos, nivel máximo con pH>7 para aplicar lodos en España (BOE 1/10/90)
1-3	suelos, ligera contaminación, clase 1 del GLC del RU (Kelly, 1979)
1-3	vegetales contaminados (Kabata Pendias y Pendias, 1984)
2	suelos, nivel de referencia en Alemania (Barth y Hermite, 1987)
2	suelos, valor de referencia N1 en Galicia (CICDXI.XG, 1997)
2	suelos, nivel de intervención para áreas comerciales en Canadá (Sheppard et al., 1992)
2	suelos agrícolas, nivel de intervención para Alemania (Kloke, 1980)
3	límite de detección para fluorescencia de rayos X
3-10	suelos, contaminación moderada, clase 2 del GLC del RU (Kelly, 1979)
8	suelos, nivel máximo para aplicar lodos en la USA (McGrath et al., 1994)
10	suelos, nivel de intervención en Holanda (NMHPPE, 1994)
10	suelos, nivel ecotoxicológico (van der Berg, 1993)
10	suelos, nivel de intervención, parques y agricultura en Bélgica (Adriano et al., 1997)
10-50	suelos, contaminación fuerte, clase 3 del GLC del RU (Kelly, 1979)
15	suelos, nivel de intervención para áreas residenciales en Bélgica (Adriano et al., 1997)
16	lodos, nivel máximo para aplicar a suelos con pH<7 en España (BOE1/10/90)
16-25	lodos, nivel máximo para agricultura en la UE (Alloway, 1995)
20	suelos, nivel máximo "trigger" para parques y zonas recreativas RU (ICRCL, 1978)
20	suelos, nivel de intervención para áreas recreativas en Bélgica (Adriano et al., 1997)
25	lodos, nivel máximo para aplicar a suelos con pH>7 en España (BOE1/10/90)
30	suelos, nivel de intervención para áreas industriales en Bélgica (Adriano et al., 1997)
>50	suelos, contaminación inusualmente fuerte, clase B del GLC del RU (Kelly, 1979)
57	lodos, nivel máximo para agricultura en USA (Alloway, 1995)
200	suelos, umbral de toxicología humana (van der Berg, 1993)

Tabla 3.14.- Umbrales propuestos para el Hg. Los valores representan concentraciones totales y están expresados en mg/kg.

Suelos agrícolas		
1	Nivel de referencia	<1
2.1	Nivel de investigación recomendable	1-3
2.2	Nivel de investigación obligatoria	3-10
3	Nivel de intervención	>10
Nivel de intervención en suelos de parques naturales >15		
Nivel de intervención en suelos de áreas industriales >30		

3.1.3.7.- *Molibdeno*

Se presenta en forma aniónica en los suelos y es , junto al Se, uno de los pocos metales pesados que muestra un aumento de su solubilidad al incrementarse el pH. Se puede estabilizar en condiciones reductoras al disminuir su solubilidad; también en presencia de Pb, Fe y carbonatos.

Presenta tendencia a unirse a los óxidos de Fe y Al y a la materia orgánica. En los suelos se encuentra oxidado en formas desde Mo^{3+} a Mo^{6+} , predominando Mo^{4+} y Mo^{6+} (Edwards et al., 1995).

En muy pequeñas concentraciones es un elemento beneficioso para el desarrollo de los organismos.

En las rocas se encuentra en bajas concentraciones, valores usuales son desde <1 hasta 3 mg/kg. Aunque en las pizarras bituminosas se han citado valores hasta 70 mg/kg (Wedepohl, 1978).

En suelos no contaminados los valores oscilan normalmente entre 1 y 5 mg/kg (tabla 3.15). Su exceso en suelos puede inducir deficiencia de Cu en las plantas.

Se trata de un elemento que ha sido poco tratado por las normativas reguladoras de la contaminación de los suelos, existiendo pocas coincidencias en los valores de los umbrales de toxicidad establecidos. Los niveles de referencia se sitúan entre 1 y 10 mg/kg. Los de intervención muestran una gran dispersión con valores entre 4 y 200 mg/kg.

En la tabla 3.16 se reproducen los umbrales que fija esta normativa.

Para suelos agrícolas.

* 1. Nivel de referencia. Los valores de referencia van desde los 2 mg/kg para Canadá (ICEQC, 1991) hasta los 10 de la normativa holandesa (NMHPPE, 1994). Se propone 10 mg/kg como umbral y su baja dependencia del pH no hace aconsejable diferenciar los suelos ácidos de los alcalinos.

* 3. Nivel de intervención. Los niveles de intervención que se definen en el ámbito europeo oscilan ampliamente entre los 4 mg/kg en el Reino Unido (Barth y Hermite, 1987) hasta los 200 mg/kg de Holanda (NMHPPE, 1994). Se propone el valor de 200 mg/kg.

* Los umbrales de toxicidad: 2.1. Nivel de investigación recomendable y 2.2. Nivel de investigación obligatoria, se promedian entre los valores otorgados a los niveles de referencia y de intervención, teniendo en cuenta los valores que se reproducen en la tabla 3.15.

* Para suelos de **parques y zonas forestales** el valor de intervención se fija en 200 mg/kg.

* En las **áreas industriales** se establece el nivel de intervención en 500 mg/kg.

Tabla 3.15.- Valores característicos para el molibdeno.

Las cifras están expresadas en mg/kg, excepto en las ocasiones en que se indican otras unidades. Suelos naturales = suelos sin contaminación antrópica. Valor de referencia = valor máximo para suelos normales. Nivel de intervención = suelos a descontaminar. Lodos = lodos residuales de depuradoras. Los valores en suelos se refieren siempre al horizonte superficial. Las cifras representan valores normales (medios o medianas), si no hay otra especificación. UE = Unión Europea. RU=Reino Unido. USA = Estados Unidos de Norteamérica.

0,2-3,2 ng/m ³	aire, en Europa (Bowen, 1979)
0,5 µg/L	agua de riego (Azcue, 1993)
0,01-12 µg/L	agua de lluvia (Azcue, 1993)
2,9 µg/L	solución del suelo, máximo recomendable "Steeffwaarden" en Holanda (NMHPPE, 1998)
290 µg/L	agua en el suelo, valor de referencia MTR en Holanda (NMHPPE, 1998)
0,01-0,1	suelos, extraíble con NH ₄ NO ₃ , nivel de referencia en Alemania (Prueb, 1997)
0,01 mg/L	agua de riego, uso continuo, máximo recomendado por US-EPA (Crook y Bastian, 1992)
0,02-0,7	mamíferos (Azcue, 1993)
0,03-5	vegetales (Allaway, 1968; Bowen, 1979; Azcue, 1993)
0,05 mg/L	agua de riego, corto plazo en suelo de pH≥7, máximo US-EPA (Crook y Bastian, 1992)
0,05-3	estiércol (Alloway, 1995)
0,1-15	enmiendas calizas (Alloway, 1995)
0,1-40	suelos naturales, rango (Allaway, 1968; Bowen, 1979)
0,1-60	fertilizantes (Alloway, 1995)
0,2	calizas y areniscas (Azcue, 1993; Alloway, 1995)
0,5	suelos, extraíble con NH ₄ NO ₃ , nivel de intervención en Alemania (Prueb, 1997)
<1-5	suelos agrícolas, rango para Alemania (Kloke, 1980)
1,5	corteza terrestre (Alloway, 1995)
1	suelos, valor de referencia N1 en Galicia (CICDXLXG, 1997)
1-40	lodos, rango (Alloway, 1995)
1,2	suelos naturales (Azcue, 1993)
2	granitos (Azcue, 1993; Alloway, 1995)
2	suelos, nivel de toxicidad extraíble con HNO ₃ en Suiza (Ordonnance OSOL, 1986)
2	suelos, nivel de referencia en Canadá (ICEQC, 1991)
2-10	suelos, nivel de toxicidad (Kabata Pendias y Pendias, 1992)
2,6	esquistos (Azcue, 1993)
4	suelos, nivel de intervención en RU (Barth y Hermite, 1987)
4	suelos, nivel máximo con aplicación de lodos en Canadá (Sheppard et al., 1992)
5	suelos agrícolas, nivel de intervención en Canadá (ICEQC, 1991)
5	suelos agrícolas, nivel de intervención para Alemania (Kloke, 1980)
5	suelos, nivel de intervención para áreas residenciales en Ontario (Sheppard et al., 1992)
10	suelos, valor de referencia en Holanda (NMHPPE, 1994)
10-50	vegetales, nivel de toxicidad (Kabata Pendias y Pendias, 1992)
40	suelos, nivel de intervención para áreas comerciales en Ontario (Sheppard et al., 1992)
75	lodos para aplicar a suelos, nivel máximo en USA (Alloway, 1995)
200	suelos, nivel de intervención en Holanda (NMHPPE, 1994)
480	suelos, nivel de ecotoxicidad (van der Berg, 1993)
910	suelos, nivel de toxicidad humana (van der Berg, 1993)

Tabla 3.16.- Umbrales propuestos para el Mo. Los valores representan concentraciones totales y están expresados en mg/kg.

Suelos agrícolas		
1	Nivel de referencia	<10
2.1	Nivel de investigación recomendable	10-40
2.2	Nivel de investigación obligatoria	40-200
3	Nivel de intervención	>200
Nivel de intervención en suelos de parques naturales		>200
Nivel de intervención en suelos de áreas industriales		>500

3.1.3.8.- *Níquel*

El níquel se presenta en los suelos en diversos estados de oxidación, pero sólo el Ni^{2+} es estable en un amplio margen de valores de pH y de potencial redox.

Es considerado un elemento esencial para los organismos del suelo.

El contenido medio en la corteza terrestre es de 80 mg/kg (tabla 3.17). Las rocas ultramáficas, como las serpentinas y peridotitas presentan unos contenidos muy altos, del orden de 2000 mg/kg, mientras que en las ígneas ácidas, como los granitos, sus proporciones bajan hasta los 0,5 mg/kg.

En suelos no contaminados las concentraciones son muy variables dependiendo del tipo de material original. En la bibliografía se encuentran valores entre 1 y 1000 e incluso llegan a los 7000 mg/kg (Brooks, 1987). Los valores más usuales se agrupan entre 10-40 mg/kg. De 10 a 50 para los niveles de referencia y de 70 a 700 para los de intervención, limitándose a 70-210 para los suelos agrícolas.

Los valores que se proponen para este contaminante se indican en la tabla 3.18.

Para suelos agrícolas.

* 1. Nivel de referencia. Los valores de referencia que se establecen en Europa comienzan con el valor mínimo de 9 mg/kg para Bélgica (BVRHABTGG, 1995) y llegan hasta 50 mg/kg para Alemania (Barth y Hermite, 1987). En esta normativa se propone 40 mg/kg como umbral para los suelos ácidos y de 50 para los neutros y alcalinos.

* 3. Nivel de intervención. Los niveles de intervención que se definen en el ámbito europeo se sitúan entre los 70 mg/kg en el Reino Unido (ICRCL, 1987) y en Francia (Norma ASPITET, Baize, 1997) y los 250 mg/kg de Francia, según la propuesta de Godin (1983). Se propone el valor de 200 mg/kg para los suelos ácidos y de 300 mg/kg para los neutros y alcalinos.

* Los umbrales de toxicidad: 2.1. Nivel de investigación recomendable y 2.2. Nivel de investigación obligatoria, se promedian entre los valores otorgados a los niveles de referencia y de intervención, teniendo en cuenta los valores que se reproducen en la tabla 3.17.

* Para suelos de **parques y zonas forestales** el valor de intervención se fija en 500 mg/kg.

* Para las **áreas industriales** el nivel de intervención se establece en 750 mg/kg.

Tabla 3.17.- Valores característicos para el níquel.

Las cifras están expresadas en mg/kg, excepto en las ocasiones en que se indican otras unidades. Suelos naturales = suelos sin contaminación antrópica. Valor de referencia = valor máximo para suelos normales. Nivel de intervención = suelos a descontaminar. Lodos = lodos residuales de depuradoras. Los valores en suelos se refieren siempre al horizonte superficial. Las cifras representan valores normales (medios o medianas), si no hay otra especificación. UE = Unión Europea. RU=Reino Unido. USA = Estados Unidos de Norteamérica.

25 ng/m ³	aire en Europa (Alloway, 1995)
0,5 µg/L	agua de riego (Azcue, 1993)
5,1 µg/L	agua en el suelo, valor de referencia MTR en Holanda (NMHPPE, 1998)
0,05 mg/L	solución del suelo, nivel tóxico (Bohn et al. 1985)
0,02	límite de detección para ICP-MS
0,02-5	vegetales (Bowen, 1979; Azcue, 1993)
0,2-1	suelos, extraible con NH ₄ NO ₃ , nivel de referencia en Alemania (Prueb, 1997)
0,2 mg/L	agua de riego, uso continuo, máximo recomendado por US-EPA (Crook y Bastian, 1992)
0,2	solución del suelo, nivel tóxico en Suiza (Ewers, 1991)
0,5	granitos (Alloway, 1995)
0,7-1,2	mamíferos (Azcue, 1993)
0,7-269	suelos agrícolas, rango para USA (Holmgren et al., 1993)
0,8-440	suelos, rango para el RU (McGrath y Loveland, 1992)
0,9-279	compost (Alloway, 1995)
1	límite de detección para fluorescencia de rayos X
1	suelos, extraible con NH ₄ NO ₃ , nivel de intervención en Alemania (Prueb, 1997)
1	suelos, extraible con EDTA en RU (Barth y Hermite, 1987)
1-90	suelos, rango normal para Francia (Braize, 1997)
2 mg/L	agua de riego, corto plazo en suelo de pH≥7, máximo US-EPA (Crook y Bastian, 1992)
2-50	suelos agrícolas, rango para Alemania (Kloke, 1980)
2-60	suelos naturales sin anomalías, en Francia (Baize, 1997)
2-750	suelos naturales, rango (Swaine, 1955; Bowen, 1979)
2,1-30	estiércol (Alloway, 1995)
7	calizas (Alloway, 1995)
7-34	fertilizantes (Alloway, 1995)
7,4	suelos cultivados, extraible con agua regia, en Polonia (Ducka, 1992)
9	areniscas (Alloway, 1995)
9	suelos, valor de referencia en Belgica (BWRHABTGG, 1995)
10-20	enmiendas calizas (Alloway, 1995)
10-100	vegetales contaminados (Kabata Pendias y Pendias, 1984)
10-1000	suelos naturales, rango (Alloway, 1968)
11	suelos cultivados, extraible con HNO ₃ , Rep. Democ. Alemana (Machelett et al., 1993)
15	límite de detección para Espectroscopía de absorción atómica
15	suelos cultivados, República Federal Alemana (Crossman y Wustermann, 1992)
18,2	suelos cultivados, extraible por HNO ₃ , en USA (Holmgren et al., 1993)
20	suelos, extraible por EDTA, nivel máximo "trigger" en Reino Unido (ICRCL, 1987)
23,9	suelos agrícolas, en USA (Holmgren et al., 1993)
24,5	suelos, en RU (McGrath y Loveland, 1992)
29,8	suelos cultivados, extraible por HNO ₃ , en Suiza (Meyer, 1991)
30	suelos, nivel máximo con pH<7 para aplicar lodos en España (BOE 1/10/90)
30	suelos en Alemania (Barth y Hermite, 1987)
30-75	suelos, nivel máximo para aplicar lodos en la UE (McGrath et al., 1994)
32	suelos, nivel máximo para aplicación de lodos en Canadá (Sheppard et al., 1992)
35	suelos, valor de referencia en Holanda (NMHPPE, 1994)
35	suelos no calcáreos, extr.con EDTA, nivel de referencia en RU (Barth y Hermite, 1987)

39	suelos naturales hidromorfos en Japón (Kitagishi y Yamane, 1981)
40	suelos naturales (Alloway, 1968)
50	suelos, nivel de anomalía para los suelos de Francia (Godin, 1983)
50	suelos, nivel máximo para aplicar lodos en Francia (AFNOR NF U 44-041, 1985)
50	suelos, valor de referencia en Alemania (Barth y Hermite, 1987)
50	suelos agrícolas, nivel de intervención para Alemania (Kloke, 1980)
50	suelos, extraíble por HNO ₃ , nivel máximo para Suiza (Baize, 1977)
60-130	suelos naturales con moderadas anomalías, en Francia (Baize, 1997)
68	arcillas (Alloway, 1995)
70	suelos, nivel máximo “trigger” en RU (ICRCL, 1987)
70	suelos calcáreos, extr. con EDTA, nivel de referencia en RU (Barth y Hermite, 1987)
70	suelos, nivel de investigación en Francia (ASPITET, Baize, 1997)
75-100	suelos, valor de referencia N1 en Galicia (CICDXLXG, 1997)
80	corteza terrestre (Alloway, 1995; Baize, 1997)
100	corteza terrestre (Bohn et al. 1985)
100	suelos, nivel tóxico (Kabata Pendias y Pendias, 1984)
100	suelos, nivel de intervención, parques y agricultura en Bélgica (Adriano et al., 1997)
100	suelos, nivel de investigación en Francia (Godin, 1983)
110	suelos, nivel de intervención en Italia (GRER, 1996)
112	suelos, nivel máximo con suelos de pH>7 para aplicar lodos en España (BOE 1/10/90)
130-480	suelos naturales con fuertes anomalías, en Francia (Baize, 1997)
150	basaltos (Alloway, 1995)
150	suelos, nivel de intervención en agricultura en Canadá (Sheppard et al., 1992)
200	suelos, nivel de intervención, áreas resid. y comerc. en Ontario (Sheppard et al., 1992)
210	suelos, nivel ecotoxicológico (van der Berg, 1993)
210	suelos, nivel máximo para aplicar lodos en USA (McGrath et al., 1994)
210	suelos, nivel de intervención en Holanda (NMHPPE, 1994)
250	suelos, nivel de tratamiento en Francia (Godin, 1983)
300	lodos, nivel máximo para aplicar a suelos con pH<7 en España (BOE1/10/90)
300-400	lodos, nivel máximo para aplicar a suelos en UE (Alloway, 1995)
400	lodos, nivel máximo para aplicar a suelos con pH>7 en España (BOE1/10/90)
420	lodos, nivel máximo para aplicar a suelos en USA (Alloway, 1995)
470	suelos, nivel de intervención para áreas residenciales en Bélgica (Adriano et al., 1997)
500	suelos, nivel de urgencia para Francia (Godin, 1983)
550	suelos, nivel de intervención para áreas recreativas en Bélgica (Adriano et al., 1997)
700	suelos, nivel de intervención para áreas industriales en Bélgica (Adriano et al., 1997)
2000	serpentinias y peridotitas (Alloway, 1995)
6600	suelos, umbral de toxicología humana (van der Berg, 1993)

Tabla 3.18.- Umbrales propuestos para el Ni. Los valores representan concentraciones totales y están expresados en mg/kg.

		Suelos agrícolas	
		pH < 7	pH > 7
1	Nivel de referencia	<40	<50
2.1	Nivel de investigación recomendable	40-80	50-100
2.2	Nivel de investigación obligatoria	80-200	100-300
3	Nivel de intervención	>200	>300
Nivel de intervención en suelos de parques naturales		>500	
Nivel de intervención en suelos de áreas industriales		>750	

3.1.3.9.- **Plomo**

El plomo se presenta en suelos bajo las formas de Pb^{2+} y Pb^{4+} , especialmente el primero.

Su biodisponibilidad está fuertemente condicionada por el pH del suelo. Su movilidad se va volviendo cada vez mas alta conforme va disminuyendo el valor del pH, siendo especialmente móvil para pHs extremadamente ácidos (Prueb, 1997). Los compuestos de Fe, Mn y Al presentan una fuerte afinidad para adsorber Pb. Con la materia orgánica forma complejos más estables a pH altos. Los quelatos de Pb solubles representan un alto porcentaje entre las especies solubles de Pb. Tiene una fuerte tendencia a unirse a los fosfatos para formar compuestos insolubles como el $Pb_5(PO_4)_3OH$, $Pb_3(PO_4)_2$ y $Pb_5(PO_4)_3Cl$ (Alloway, 1995).

Se trata de un metal pesado carente de acciones benéficas para los organismos. Es un elemento escaso en las rocas (1-20 mg/kg) con un promedio de 14 mg/kg.

En suelos se encuentran amplios rangos, de 2-16000 mg/kg, siendo de 10-50 mg/kg unos valores normales (tabla 3.19). Los niveles de referencia, en las distintas normativas, se sitúan entre 40 y 550 mg/kg, mientras que los de intervención van de 60 a 2500 mg/kg, de 60-200 mg/kg para la actividad agrícola. Existe pues una fuerte disparidad de criterios para definir los umbrales tóxicos de este elemento.

Los valores que se proponen para este contaminante se indican en la tabla 3.20.

Para suelos agrícolas.

* 1. Nivel de referencia. Los valores de referencia que se establecen en las normativas europeas oscila ampliamente entre un valor mínimo de 40 mg/kg para Bélgica (BVRHABTGG, 1995) hasta los 550 mg/kg del Reino Unido (Barth y Hermite, 1987). Este último umbral parece estar sobrevalorado según se desprende de la lectura de la tabla 17 (valores de referencia para Holanda y Alemania de 85 y 100 mg/kg, respectivamente; valores de intervención en Italia de 100, nivel máximo para aplicar lodos en Francia de también fijado en 100 mg/kg). Por todo ello, se propone 100 mg/kg para los suelos ácidos y de 200 mg/kg para los neutros y alcalinos.

* 3. Nivel de intervención. Los niveles de intervención que se definen en el ámbito europeo oscilan entre los 200 mg/kg de Bélgica (Adriano et al., 1997) y los 530 mg/kg de Holanda (NMHPPE, 1994). Se propone el valor de 350 mg/kg para definir este umbral para los suelos ácidos y de 500 mg/kg para los neutros y alcalinos.

* Los umbrales de toxicidad: 2.1. Nivel de investigación recomendable y 2.2. Nivel de investigación obligatoria, se promedian entre los valores otorgados a los niveles de referencia y de intervención, teniendo en cuenta los valores que se reproducen en la tabla 3.19.

* Para suelos de **parques y zonas forestales** el valor de intervención se fija en 1000 mg/kg.

* En las **áreas industriales** se establece el nivel de intervención en 2000 mg/kg.

Tabla 3.19.- Valores característicos para el plomo.

Las cifras están expresadas en mg/kg, excepto en las ocasiones en que se indican otras unidades. Suelos naturales = suelos sin contaminación antrópica. Valor de referencia = valor máximo para suelos normales. Nivel de intervención = suelos a descontaminar. Lodos = lodos residuales de depuradoras. Los valores en suelos se refieren siempre al horizonte superficial. Las cifras representan valores normales (medios o medianas), si no hay otra especificación. UE = Unión Europea. RU=Reino Unido. USA = Estados Unidos de Norteamérica.

120 ng/m ³	aire en Europa (Bowen, 1979)
0,001 mg/L	solución del suelo, nivel tóxico (Bohn et al. 1985)
3 µg/L	agua de riego (Azcue, 1993)
11 µg/L	agua en el suelo, valor de referencia MTR en Holanda (NMHPPE, 1998)
0,003-3	suelos, extraible con NH ₄ NO ₃ , nivel de referencia en Alemania (Prueb, 1997)
0,03	límite de detección para ICP-MS
0,1 mg/L	agua potable para ganado, máximo WQC (ESB, 1972)
0,1-120	suelos agrícolas, rango para Alemania (Kloke, 1980)
0,2-20	vegetales (Bowen, 1979; Azcue, 1993)
0,2-30	mamíferos (Azcue, 1993)
1	solución del suelo, nivel tóxico en Suiza (Ewers,1991)
1,1-27	estiércol (Alloway, 1995)
1,3-2240	compost para agricultura (Alloway, 1995)
2	límite de detección para fluorescencia de rayos X
2-200	suelos naturales (Alloway, 1968; Bohn et al. 1985)
2-300	suelos naturales (Swaine, 1955; Bowen, 1979)
2-93	suelos, rango normal para Francia (Baize, 1997)
3	basaltos (Alloway, 1995)
3	suelos, extraible con NH ₄ NO ₃ , nivel de intervención en Alemania (Prueb, 1997)
3-16338	suelos, rango para el RU (McGrath y Loveland, 1992)
5 mg/L	agua de riego, uso continuo, máximo recomendado por US-EPA (Crook y Bastian, 1992)
5,5	suelos, extractos DTPA, nivel de toxicidad (Chang y Broadbent, 1981)
5,7	calizas (Alloway, 1995)
7-225	fertilizantes (Ross, 1996; Alloway, 1995)
7,5-135	suelos agrícolas, rango para USA (Holmgren et al., 1993)
9-50	suelos naturales sin anomalías, en Francia (Baize, 1997)
10	suelos naturales (Alloway, 1968)
10	areniscas (Alloway, 1995)
10	corteza terrestre (Bohn et al. 1985)
10 mg/L	agua de riego, corto plazo en suelo de pH≥7, máximo US-EPA (Crook y Bastian, 1992)
11	suelos cultivados, extraible por HNO ₃ , en USA (Holmgren et al., 1993)
12,3	suelos agrícolas, en USA (Holmgren et al., 1993)
14-15	corteza terrestre (Alloway, 1995; Baize, 1997)
14	serpentinás y peridotitas (Alloway, 1995)
15	límite de detección para Espectroscopía de absorción atómica
17	suelos cultivados, extraible con HNO ₃ , Rep. Democ. Alemana (Machelett et al., 1993)
18,8	suelos cultivados, extraible con agua regia, en Polonia (Ducka, 1992)
<20	agua de riego (Ross, 1996)
20-1250	enmiendas calizas (Alloway, 1995)
20,4	suelos, extractos HNO ₃ , nivel de toxicidad (Chang y Broadbent, 1981)
22,6	suelos cultivados, extraible por HNO ₃ , en Suiza (Meyer, 1991)

22-34	suelos, valor de referencia NI en Galicia (CICDXI.XG, 1997)
23	arcillas (Alloway, 1995)
24	granitos (Alloway, 1995)
29	suelos naturales hidromorfos en Japón (Kitagishi y Yamane, 1981)
30	suelos en Alemania (Barth y Hermite, 1987)
30-300	vegetales contaminados (Kabata Pendias y Pendias, 1984)
36	suelos cultivados, República Federal Alemana (Crossman y Wustermann, 1992)
40	suelos, valor de referencia en Bélgica (BVRHABTGG, 1995)
50	suelos, nivel máximo con pH<7 para aplicar lodos en España (BOE 1/10/90)
50	suelos en RU (Barth y Hermite, 1987)
50	suelos, extraíble por HNO ₃ , nivel máximo para Suiza (Baize, 1977)
50-300	suelos, nivel máximo para aplicar lodos en la UE (McGrath et al., 1994)
60	suelos, nivel máximo para aplicación de lodos en Canadá (Sheppard et al., 1992)
60	suelos, nivel de investigación en Francia (ASPITET, Baize, 1997)
60-90	suelos naturales con moderadas anomalías, en Francia (Baize, 1997)
85	suelos, valor de referencia en Holanda (NMHPPE, 1991)
100	suelos, valor de referencia en Alemania (Barth y Hermite, 1987)
100	suelos, nivel de anomalía para los suelos de Francia (Godin, 1983)
100	suelos, nivel de intervención en Italia (GRER, 1996)
100	suelos agrícolas, nivel de intervención para Alemania (Kloke, 1980)
100	suelos, nivel máximo para aplicar lodos en Francia (AFNOR NF U 44-041, 1985)
100-400	suelos, nivel tóxico (Kabata Pendias y Pendias, 1984)
100-3000	suelos naturales con fuertes anomalías, en Francia (Baize, 1997)
200	suelos, nivel de intervención, parques y agricultura en Bélgica (Adriano et al., 1997)
200	suelos, nivel de investigación en Francia (Godin, 1983)
290	suelos, nivel ecotoxicológico (van der Berg, 1993)
300	suelos, umbral de toxicología humana (van der Berg, 1993)
300	suelos, nivel máximo con pH>7 para aplicar lodos en España (BOE 1/10/90)
375	suelos, nivel de intervención en agricultura en Canadá (Sheppard et al., 1992)
400	suelos, nivel de intervención para áreas residenciales en Bélgica (Adriano et al., 1997)
500	suelos, nivel máximo "trigger" para jardines en RU (ICRCL, 1987)
500	suelos, nivel de intervención para áreas residenciales en Ontario (Sheppard et al., 1992)
500	suelos, nivel de tratamiento en Francia (Godin, 1983)
530	suelos, nivel de intervención en Holanda (NMHPPE, 1991)
550	suelos, valor de referencia en RU (Barth y Hermite, 1987)
750	lodos, nivel máximo en lodos para aplicar a suelos con pH<7 en España (BOE1/10/90)
750-1200	lodos, nivel máximo para agricultura en la UE (Alloway, 1995)
840	lodos, nivel máximo para agricultura en USA (Alloway, 1995)
1000	suelos, nivel de intervención para áreas comerciales en Ontario (Sheppard et al., 1992)
1000	suelos, nivel de urgencia para Francia (Godin, 1983)
1200	lodos, nivel máximo en lodos para aplicar a suelos con pH>7 en España (BOE1/10/90)
1500	suelos, nivel de intervención para áreas recreativas en Bélgica (Adriano et al., 1997)
2000	suelos, nivel máximo ("trigger") para parques y zonas recreativas RU (ICRCL, 1978)
2500	suelos, nivel de intervención para áreas industriales en Bélgica (Adriano et al., 1997)

Tabla 3.20.- Umbrales propuestos para el Pb. Los valores representan concentraciones totales y están expresados en mg/kg.

		Suelos agrícolas	
		pH <7	pH >7
1	Nivel de referencia	<100	<200
2.1	Nivel de investigación recomendable	100-250	200-400
2.2	Nivel de investigación obligatoria	250-350	400-500
3	Nivel de intervención	>350	>500

Nivel de intervención en suelos de parques naturales >1000

Nivel de intervención en suelos de áreas industriales >2000

3.1.3.10.- Selenio

Es un elemento beneficioso para los organismos pero que presenta un margen muy estrecho para producir efectos tóxicos.

En los suelos se presenta con diferentes estados de oxidación: Se^{2+} , Se^{3+} , Se^{4+} y Se^{6+} , dependiendo de las condiciones de pH y Eh. Normalmente se encuentra asociado a los sulfuros. Con la materia orgánica forma complejos organominerales. Su reactividad y movilidad dependen en gran medida de su especiación química. Los selenatos prevalecen bajo condiciones alcalinas ácidas y son más solubles y se encuentran menos adsorbidos que los selenitos (Edwards et al., 1995).

El Se es (junto al molibdeno) uno de los pocos metales pesados que aumenta su solubilidad al incrementar el pH.

En la corteza se presenta en cantidades bajas, un valor medio es de 0,05 mg/kg (tabla 3.21). En las rocas ígneas se encuentra con unos contenidos medios del 0,35. Las sedimentarias contienen menores concentraciones (0,01 a 0,03 mg/kg para calizas y areniscas).

Los suelos presentan contenidos medios representativos de 0,5 mg/kg, con un rango de variación entre 0,1 y 5000 mg/kg. En cuanto a los umbrales de toxicidad se tienen pocos datos pues se trata de un elemento no muy frecuentemente considerado en las normativas reguladoras. Los niveles de referencia se sitúan entre 0,5 y 1,0 mg/kg. Los de intervención van de 2 a 10 mg/kg.

En la tabla 3.22 se reproduce los límites a cumplir por la presente normativa.

Para suelos agrícolas.

* 1. Nivel de referencia. Los valores de referencia se fijan en 0,5 en el Reino Unido (Barth y Hermite, 1987) y en 1 mg/kg para Canadá (ICEQC, 1991). Se propone 2 mg/kg como umbral y dado que es un metal pesado poco sensible a las variaciones del pH no se establecen diferencias entre los suelos ácidos y los alcalinos.

* 3. Nivel de intervención. Como valor para el nivel de intervención tenemos el valor de 3 para el Reino Unido (Barth y Hermite, 1987) y de 10 mg/kg para Alemania (Kloke, 1980) y Francia (Barth y Hermite, 1987). Se propone el valor de 10 mg/kg para definir este umbral en la presente normativa.

* Los umbrales de toxicidad: 2.1. Nivel de investigación recomendable y 2.2. Nivel de investigación obligatoria, se promedian entre los valores otorgados a los

niveles de referencia y de intervención, teniendo en cuenta los valores que se reproducen en la tabla 3.21.

* Para suelos de **parques y zonas forestales** el valor de intervención se fija en 20 mg/kg.

* En las **áreas industriales** se establece el nivel de intervención en 30 mg/kg.

Tabla 3.21.- Valores característicos para el selenio.

Las cifras están expresadas en mg/kg, excepto en las ocasiones en que se indican otras unidades. Suelos naturales = suelos sin contaminación antrópica. Valor de referencia = valor máximo para suelos normales. Nivel de intervención = suelos a descontaminar. Lodos = lodos residuales de depuradoras. Los valores en suelos se refieren siempre al horizonte superficial. Las cifras representan valores normales (medios o medianas), si no hay otra especificación. UE = Unión Europea. RU=Reino Unido. USA = Estados Unidos de Norteamérica.

0,1-800 ng/m ³	aire, en Europa (Bowen, 1979)
0,2 µg/L	agua de riego (Azcue, 1993)
0,01-0,8 µg/L	agua de lluvia (Azcue, 1993)
0,05 µg/L	solución del suelo, máximo recomendable "Steefwaarden" en Holanda (NMHPPE, 1998)
5,3 µg/L	agua en el suelo, valor de referencia MTR en Holanda (NMHPPE, 1998)
0,001-2	vegetales (Alloway, 1968; Bowen, 1979; Azcue, 1993)
0,01-0,03	calizas y areniscas (Azcue, 1993; Alloway, 1995)
0,01-2	mamíferos (Azcue, 1993)
0,02 mg/L	agua de riego, uso continuo, máximo recomendado por US-EPA (Crook y Bastian, 1992)
0,05 mg/L	agua potable para ganado (WQC, 1972)
0,05	corteza terrestre (Alloway, 1995)
0,05	granitos (Azcue, 1993; Alloway, 1995)
0,08-0,1	enmiendas calizas (Alloway, 1995)
0,1-0,7	suelos naturales sin anomalías, en Francia (Baize, 1997)
0,1-5	suelos agrícolas, rango para Alemania (Kloke, 1980)
0,1-20	suelos naturales, rango (Alloway, 1968; Bowen, 1979)
0,1-5000	suelos de USA (Swaine, 1978)
0,2-2,0	suelos de RU (Archer y Hogdson, 1987)
0,35	rocas ígneas (Berrow y Ure, 1989)
0,4	suelos naturales (Azcue, 1993)
0,5	suelos naturales, (Alloway, 1968)
0,5	suelos de RU (Archer y Hogdson, 1987)
0,5	esquistos (Azcue, 1993)
0,5	fertilizantes (Alloway, 1995)
0,5	suelos, nivel de referencia en RU (Barth y Hermite, 1987)
0,8-2,0	suelos naturales con moderadas anomalías, en Francia (Baize, 1997)
1	suelos, nivel de referencia en Canadá (ICEQC, 1991)
1-10	lodos, rango (Alloway, 1995)
1,6	suelos, nivel máximo con aplicación de lodos en Canadá (Sheppard et al., 1992)
2	suelos agrícolas, nivel de intervención en Canadá (ICEQC, 1991)
2	suelos, nivel de intervención para áreas residenciales en Ontario (Sheppard et al., 1992)
2-4,5	suelos naturales con fuertes anomalías, en Francia (Baize, 1997)
3	suelos, nivel de intervención en RU (Barth y Hermite, 1987)
5-30	vegetales, nivel de toxicidad (Kabata Pendias y Pendias, 1992)
5-10	suelos, nivel de toxicidad (Kabata Pendias y Pendias, 1992)
6	suelos de parques, nivel máximo "trigger" en RU (ICRCL, 1987)
10	suelos agrícolas, nivel de intervención para Alemania (Kloke, 1980)
10	suelos, nivel de intervención en Francia (Barth y Hermite, 1987)
10	suelos, nivel de intervención para áreas comerciales en Ontario (Sheppard et al., 1992)
100	lodos para aplicar a suelos, nivel máximo en Francia (Baize, 1997)
100	lodos para aplicar a suelos, nivel máximo en USA (Alloway, 1995)

Tabla 3.22.- Umbrales propuestos para el Se. Los valores representan concentraciones totales y están expresados en mg/kg.

Suelos agrícolas		
1	Nivel de referencia	<2
2.1	Nivel de investigación recomendable	2-5
2.2	Nivel de investigación obligatoria	5-10
3	Nivel de intervención	>10
Nivel de intervención en suelos de parques naturales		>20
Nivel de intervención en suelos de áreas industriales		>30

3.1.3.11.- *Estaño*

Se presenta en los suelos formando compuestos simples: óxidos, haluros, sulfatos y carbonatos. Su estado de oxidación es de Sn^{2+} y Sn^{4+} . Forma compuestos solubles con la materia orgánica.

Presenta una movilidad muy baja y está poco afectado por el pH.

Su acción sobre los organismos no está todavía hoy dilucidada, hasta el punto de que para unos autores el Sn tiene una acción beneficiosa, mientras que otros lo consideran perjudicial (Edwards et al., 1995).

En la corteza se presenta con un contenido medio de 2,2 mg/kg (tabla 3.23). Las calizas y las areniscas contienen porcentajes más bajos (0,5 mg/kg) que los esquistos y las arcillas (6 mg/kg).

En los suelos no contaminados el valor de 4 mg/kg puede ser un valor muy representativo, pero se citan valores de hasta 200 mg/kg.

Es un metal pesado muy poco tenido en cuenta en los estudios de contaminación de suelos, por lo que se tienen pocos datos sobre umbrales tóxicos. Como ejemplos tenemos a la antigua normativa holandesa que sitúa el nivel de referencia en 20 mg/kg (NMHPPE, 1986) y el de intervención en 300 mg/kg, y también en Alemania se cifra en 50 mg/kg el nivel de intervención (Kloke, 1980).

Los valores que se proponen para este contaminante se indican en la tabla 3.24.

Para suelos agrícolas.

* 1. Nivel de referencia. Sobre la base de los datos que se acaban de reproducir, se propone 20 mg/kg como umbral.

* 3. Nivel de intervención. Se propone el valor de 150 mg/kg.

* Los umbrales de toxicidad: 2.1. Nivel de investigación recomendable y 2.2. Nivel de investigación obligatoria, se promedian entre los valores otorgados a los niveles de referencia y de intervención, teniendo en cuenta los valores que se reproducen en la tabla 3.23.

* Para suelos de **parques y zonas forestales** el valor de intervención se fija en 300 mg/kg.

* En las **áreas industriales** se establece el nivel de intervención en 500 mg/kg.

Tabla 3.23. -Valores característicos para el estaño.

Las cifras están expresadas en mg/kg, excepto en las ocasiones en que se indican otras unidades. Suelos naturales = suelos sin contaminación antrópica. Valor de referencia = valor máximo para suelos normales. Nivel de intervención = suelos a descontaminar. Lodos = lodos residuales de depuradoras. Los valores en suelos se refieren siempre al horizonte superficial. Las cifras representan valores normales (medios o medianas), si no hay otra especificación. UE = Unión Europea. RU=Reino Unido. USA = Estados Unidos de Norteamérica.

1-8000 ng/m ³	aire, en Europa (Bowen, 1979)
<0,01 µg/L	agua de riego (Azcue, 1993)
<0,01 µg/L	agua de lluvia (Azcue, 1993)
18 µg/L	agua en el suelo, valor de referencia MTR en Holanda (NMHPPE, 1998)
0,01-2	mamíferos (Azcue, 1993)
0,02-6,8	vegetales (Alloway, 1968; Bowen, 1979; Azcue, 1993)
0,2	solución del suelo, máximo recomendable "Steeffwaard" en Holanda (NMHPPE, 1998)
0,5	calizas (Ross, 1996; Alloway, 1995; Azcue, 1993)
0,5	areniscas (Alloway, 1995)
0,5-3,5	rocas ígneas (Alloway, 1995)
1-20	suelos agrícolas, rango para Alemania (Kloke, 1980)
1-200	suelos naturales, rango (Bowen, 1979)
2,2	corteza terrestre (Alloway, 1995; Baize, 1997)
4	suelos naturales (Azcue, 1993)
5	suelos, nivel de referencia en Canadá (ICEQC, 1991)
5	suelos agrícolas, nivel de intervención en Canadá (ICEQC, 1991)
6	arcillas (Alloway, 1995)
6	esquistos (Azcue, 1993)
20	suelos, nivel de referencia para Holanda (NMHPPE, 1986)
25-50	suelos, nivel de toxicidad (Kabata Pendias y Pendias, 1992)
50	suelos agrícolas, nivel de intervención para Alemania (Kloke, 1980)
50	suelos, nivel de intervención, áreas residenciales en Canadá (ICEQC, 1991)
63	vegetales, nivel de toxicidad (McNichol y Beckett, 1985)
300	suelos, nivel de intervención para Holanda (NMHPPE, 1986)
300	suelos, nivel de intervención, áreas industriales en Canadá (ICEQC, 1991)
650000	suelos, nivel de toxicidad humana (van der Berg, 1993)

Tabla 3.24.- Umbrales propuestos para el Sn. Los valores representan concentraciones totales y están expresados en mg/kg.

Suelos agrícolas		
1	Nivel de referencia	<20
2.1	Nivel de investigación recomendable	20-50
2.2	Nivel de investigación obligatoria	50-150
3	Nivel de intervención	>150
Nivel de intervención en suelos de parques naturales		>300
Nivel de intervención en suelos de áreas industriales		>500

3.1.3.12.-*Talio*

Existe hoy día muy poca información sobre las formas de talio en el suelo. En general se admite que está presente como Tl^{2+} y bajo esta forma es soluble en la solución del suelo. En condiciones fuertemente oxidantes puede transformarse a Tl^{3+} (Edwards et al., 1995). En algunos suelos se presenta como sulfato (Crafts, 1934).

Se trata de un elemento muy móvil y poco sensible a las variaciones de pH.

En la corteza terrestre se presenta con un concentración de 0,6 mg/ kg. En los granitos se cita un valor medio de 1,1 mg/kg; 0,14 para las calizas y de 0,36 mg/kg en las areniscas (Alloway, 1995).

En lo que respecta a los suelos, se dan valores de <0,1-0,5 mg/kg para los suelos agrícolas de Alemania (Kloke, 1980); de 0,1-0,8 para los suelos naturales, según Bowen (1979); y 0,1-1,7 mg/kg de para los suelos de Francia sin anomalías (Baize, 1997), según se indica en la tabla 3.25.

Aunque es generalmente admitida la peligrosidad de este elemento, apenas si queda recogido en las normativas actuales. De la bibliografía especializada destaca los valores de: 1 mg/kg para el nivel de intervención en Alemania para suelos agrícolas (Kloke, 1980); este mismo umbral es definido como nivel de toxicidad por Kabata Pendias y Pendias (1992); de 2,5 a 4,4 para suelos naturales con moderadas anomalías en Francia (Baize, 1997); y de 7 a 55 mg/kg para los suelos naturales con fuertes anomalías en Francia (Baize, 1997).

Los valores que se proponen para este contaminante se indican en la tabla 3.26.

Para suelos agrícolas.

* 1. Nivel de referencia. Se fija en 1 mg/kg y dada su baja dependencia del pH no se establecen diferencias entre los suelos ácidos y los alcalinos.

* 3. Nivel de intervención. Se propone el valor de 5 mg/kg para definir este umbral.

* Los umbrales de toxicidad: 2.1. Nivel de investigación recomendable y 2.2. Nivel de Investigación obligatoria, se promedian entre los valores otorgados a los niveles de referencia y de intervención, teniendo en cuenta los valores que se reproducen en la tabla 3.25.

* Para suelos de **parques y zonas forestales** el valor de intervención se fija en 10 mg/kg.

* En las **áreas industriales** se establece el valor de 30 mg/kg, como nivel de intervención.

Tabla 3.25.- Valores característicos para el talio.

Las cifras están expresadas en mg/kg, excepto en las ocasiones en que se indican otras unidades. Suelos naturales = suelos sin contaminación antrópica. Valor de referencia = valor máximo para suelos normales. Nivel de intervención = suelos a descontaminar. Lodos = lodos residuales de depuradoras. Los valores en suelos se refieren siempre al horizonte superficial. Las cifras representan valores normales (medios o medianas), si no hay otra especificación. UE = Unión Europea. RU=Reino Unido. USA = Estados Unidos de Norteamérica.

0,06 ng/m ³	aire, en Europa (Bowen, 1979)
0,04 µg/L	solución del suelo, máximo recomendable "Steeffwaarden" en Holanda (NMHPPE, 1998)
1,6 µg/L	agua en el suelo, valor de referencia MTR en Holanda (NMHPPE, 1998)
0,03-3	vegetales (Alloway, 1968; Bowen, 1979; Azcue, 1993)
<0,1-0,5	suelos agrícolas, rango para Alemania (Kloke, 1980)
0,1-0,8	suelos naturales, rango (Bowen, 1979)
0,1-1,7	suelos naturales sin anomalías, en Francia (Baize, 1997)
0,14	calizas (Alloway, 1995)
0,36	areniscas (Alloway, 1995)
0,6	corteza terrestre (Alloway, 1995)
1	suelos agrícolas, nivel de intervención para Alemania (Kloke, 1980)
1	suelos, nivel de toxicidad (Kabata Pendias y Pendias, 1992)
1,1	granitos (Azcue, 1993; Alloway, 1995)
2,5-4,4	suelos naturales con moderadas anomalías, en Francia (Baize, 1997)
7-55	suelos naturales con fuertes anomalías, en Francia (Baize, 1997)
20	vegetales, nivel de toxicidad (Kabata Pendias y Pendias, 1992)

Tabla 3.26.- Umbrales propuestos para el Tl. Los valores representan concentraciones totales y están expresados en mg/kg.

Suelos agrícolas		
1	Nivel de referencia	<1
2.1	Nivel de investigación recomendable	1-3
2.2	Nivel de investigación obligatoria	3-5
3	Nivel de intervención	>5
Nivel de intervención en suelos de parques naturales		>10
Nivel de intervención en suelos de áreas industriales		>30

3.1.3.13.- Zinc

La forma soluble del Zn en soluciones de suelos es el Zn^{2+} . Parte de él puede ser adsorbido por las arcillas, la materia orgánica y los hidróxidos de Fe y Al. Comparado con su concentración total en los suelos (50 mg/kg) su solubilidad en la solución del suelo es muy baja (3×10^{-8} a 3×10^{-6} M), según Hodgson et al. (1966). La solubilidad de los distintos compuestos de Zn es muy diferente y depende de las concentraciones de SO_4 , CO_2 , H_4SiO_4 , Fe^{3+} y fosfatos. Cuando la solución se satura precipita con los hidróxidos, carbonatos, fosfatos, sulfuros, molibdatos y con otros aniones, como los humatos, pero en general la unión al complejo de cambio es más estable que cualquier compuesto mineral.

Su comportamiento geoquímico está ligado al Cd.

Su biodisponibilidad está fuertemente influenciada por el valor del pH del suelo. Es mucho más móvil en los suelos ácidos que en los neutros y alcalinos (Prueb, 1997). Su adsorción aumenta con la capacidad de cambio, con la arcilla y con la materia orgánica. Los fulvatos de Zn juegan un importante papel en la solubilidad del Zn en el suelo.

Es considerado como un elemento esencial para los organismos. Es poco tóxico, pero en cantidades >350 mg/Kg puede ocasionar retrasos en el crecimiento de la planta.

En la corteza terrestre se presenta con unos contenidos medios de 80 mg/kg (tabla 3.27). Para las rocas ígneas presentan valores medios de 50-100 mg/kg, para las arcillas de 120 mg/kg y para las areniscas y calizas de 20-30 mg/kg.

Valores normales para suelos son de 10-100 mg/kg. Los niveles referenciales entre 60-300 mg/kg y los de intervención de 120-3000 para todos los usos y de 120-700 para los agrícolas.

Los valores que se proponen para este contaminante se indican en la tabla 3.28.

Para suelos agrícolas.

* 1. Nivel de referencia. Los valores de referencia que se establecen en las normativas europeas van desde un valor mínimo de 62 mg/kg para Bélgica (BVRHABTGG, 1995) hasta los 300 mg/kg de Alemania (Barth y Hermite, 1987). El límite inferior de 62 mg/kg parece demasiado bajo si se considera que: 67 es el valor medio de los suelos de Alemania (Crossman y Wustermann, 1992), 72 es el valor medio fijado para los suelos de Francia (Baize, 1997) y 97 es la media de los suelos del Reino Unido (McGrath y Loveland, 1992). Por todo ello,

se propone 200 mg/kg para los suelos ácidos y de 300 mg/kg para los neutros y alcalinos.

* 3. Nivel de intervención. Los niveles de intervención en los países europeos se, sitúan entre los 120 mg/kg en Italia (GRER, 1996) y los 720 mg/kg de Holanda (NMHPPE, 1994). Se propone el valor de 600 mg/kg para definir este umbral en los suelos ácidos y de 1000 para los neutros y alcalinos.

* Los umbrales de toxicidad: 2.1. Nivel de investigación recomendable y 2.2. Nivel de investigación obligatoria, se promedian entre los valores otorgados a los niveles de referencia y de intervención, teniendo en cuenta los valores que se reproducen en la tabla 3.27.

* Para suelos de **parques y zonas forestales** el valor de intervención se fija en 1000 mg/kg.

* En las **áreas industriales** se establece el nivel de intervención en 3000 mg/kg.

Tabla 3.27.- Valores característicos para el zinc.

Las cifras están expresadas en mg/kg, excepto en las ocasiones en que se indican otras unidades. Suelos naturales = suelos sin contaminación antrópica. Valor de referencia = valor máximo para suelos normales. Nivel de intervención = suelos a descontaminar. Lodos = lodos residuales de depuradoras. Los valores en suelos se refieren siempre al horizonte superficial. Las cifras representan valores normales (medios o medianas), si no hay otra especificación. UE = Unión Europea. RU=Reino Unido. USA = Estados Unidos de Norteamérica.

1200 ng/m ³	aire en Europa (Bowen, 1979)
<0,005 mg/L	solución del suelo, nivel tóxico (Bohn et al. 1985)
0,05-100 µg/L	agua de lluvia (Azcue, 1993)
9,4 µg/L	agua en el suelo, valor de referencia MTR en Holanda (NMHPPE, 1998)
10 µg/L	agua de riego (Azcue, 1993)
0,1-5	suelos, extraíble con NH ₄ NO ₃ , nivel de referencia en Alemania (Prueb, 1997)
0,3	límite de detección para ICP-MS
0,5	solución del suelo, nivel tóxico en Suiza (Ewers,1991)
1	límite de detección para fluorescencia de rayos X
1-400	vegetales (Bowen, 1979; Azcue, 1993)
1-900	suelos naturales (Bowen, 1979)
1-1450	fertilizantes (Ross, 1996; Alloway, 1995)
2	límite de detección para Espectroscopía de absorción atómica
2-264	suelos agrícolas, rango para USA (Holmgren et al., 1993)
2,5	suelos, extraíble por EDTA, en RU (Barth y Hermite, 1987)
3-50	suelos agrícolas, rango para Alemania (Kloke, 1980)
4-351	suelos, rango normal para Francia (Baize, 1997)
5	suelos, extraíble con NH ₄ NO ₃ , nivel de intervención en Alemania (Prueb, 1997)
5-3648	suelos, rango para el Reino Unido (McGrath y Loveland, 1992)
6,3	suelos, extractos DTPA, nivel de toxicidad (Chang y Broadbent,1981)
10-100	suelos naturales sin anomalías, en Francia (Baize, 1997)
10-300	suelos naturales (Swaine, 1955; Alloway, 1968)
10-450	enmiendas calizas (Alloway, 1995)
15-566	estiércol (Alloway, 1995)
17,4	suelos, extractos HNO ₃ , nivel de toxicidad (Chang y Broadbent,1981)
20	calizas (Alloway, 1995)
24 mg/L	agua potable para ganado, máximo WQC (ESB, 1972)
30	areniscas (Alloway, 1995)
34	suelos cultivados, extraíble con HNO ₃ , Rep. Democ. Alemana (Machelett et al., 1993)
40	suelos cultivados, extraíble con agua regia, en Polonia (Ducka, 1992)
50	suelos naturales (Alloway, 1968)
50	suelos en Alemania (Barth y Hermite, 1987)
50-100	rocas ígneas (Alloway, 1995)
53	suelos cultivados, extraíble por HNO ₃ , en USA (Holmgren et al., 1993)
56	suelos agrícolas, en USA (Holmgren et al., 1993)
62	suelos, valor de referencia en Bélgica (BVRHABTGG, 1995)
62	suelos cultivados, extraíble por HNO ₃ , en Suiza (Meyer,1991)
65-75	corteza terrestre (Alloway, 1995; Baize, 1997)
67	suelos cultivados, República Federal Alemana (Crossman y Wustermann, 1992)
70-400	suelos, nivel tóxico (Kabata Pendias y Pendias, 1984)
72	suelos en Francia (Baize, 1997)
75-250	mamíferos (Azcue, 1993)
80	corteza terrestre (Bohn et al. 1985)
82-5894	compost para agricultura (Alloway, 1995)
97	suelos, Reino Unido (McGrath y Loveland, 1992)

99	suelos naturales hidromorfos en Japón (Kitagishi y Yamane, 1981)
100-250	suelos naturales con moderadas anomalías, en Francia (Baize, 1997)
100-400	vegetales contaminados (Kabata Pendias y Pendias, 1984)
120	arcillas (Alloway, 1995)
120	suelos, nivel de intervención en Italia (GRER, 1996)
130	suelos, extraíble por EDTA, nivel máximo "trigger" en RU (ICRCL, 1987)
140	suelos, valor de referencia en Holanda (NMHPPE, 1994)
150	suelos, nivel máximo con $\text{pH} < 7$ para aplicar lodos en España (BOE 1/10/90)
150	suelos, nivel de investigación en Francia (ASPITET, Baize, 1997)
150-300	suelos, nivel máximo para aplicar lodos en la UE (McGrath et al., 1994)
200	suelos, extraíble por HNO_3 , nivel tóxico para Suiza (Baize, 1977)
220	suelos, nivel máximo para aplicación de lodos en Canadá (Sheppard et al., 1992)
250-500	suelos, ligera contaminación, clase 1 del GLC del RU (Kelly, 1979)
250-3800	suelos naturales con fuertes anomalías, en Francia (Baize, 1997)
280	suelos no calcáreos, extr. por EDTA, nivel referencia en RU (Barth y Hermite, 1987)
300	suelos, nivel máximo "trigger" para cualquier uso en RU (ICRCL, 1987)
300	suelos, nivel de anomalía para los suelos de Francia (Godin, 1983)
300	suelos agrícolas, nivel de intervención para Alemania (Kloke, 1980)
300	suelos, valor de referencia en Alemania (Barth y Hermite, 1987)
340-440	suelos, valor de referencia N1 en Galicia (CICDXLXG, 1997)
450	suelos, nivel máximo con $\text{pH} > 7$ para aplicar lodos en España (BOE 1/10/90)
500-1000	suelos, contaminación moderada, clase 2 del GLC del RU (Kelly, 1979)
560	suelos calcáreos, extr. por EDTA, nivel de referencia en RU (Barth y Hermite, 1987)
600	suelos, nivel de intervención, parques y agricultura en Bélgica (Adriano et al., 1997)
600	suelos, nivel de intervención para agricultura en Canadá (Sheppard et al., 1992)
600	suelos, nivel de investigación para los suelos de Francia (Godin, 1983)
720	suelos, nivel de intervención en Holanda (NMHPPE, 1994)
720	suelos, nivel ecotoxicológico (van der Berg, 1993)
800	suelos, nivel de intervención, áreas resid. y comerc. en Ontario (Sheppard et al., 1992)
1000	suelos, nivel de intervención, áreas resid. y recreat. en Bélgica (Adriano et al., 1997)
1000-5000	suelos, contaminación fuerte, clase 3 del GLC del RU (Kelly, 1979)
1400	suelos, nivel máximo para aplicar lodos en USA (McGrath et al., 1994)
1500	suelos, nivel de tratamiento en Francia (Godin, 1983)
2500	lodos, nivel máximo para aplicar a suelos con $\text{pH} < 7$ en España (BOE1/10/90)
2500-4000	lodos, nivel máximo para agricultura en la UE (Alloway, 1995)
3000	suelos, nivel de intervención para áreas industriales en Bélgica (Adriano et al., 1997)
3000	suelos, nivel de urgencia para Francia (Godin, 1983)
4000	lodos, nivel máximo para aplicar a suelos con $\text{pH} > 7$ en España (BOE1/10/90)
>5000	suelos, contaminación inusualmente fuerte, clase B del GLC del RU (Kelly, 1979)
7500	lodos, nivel máximo para agricultura en USA (Alloway, 1995)
56000	suelos, umbral de toxicología humana (van der Berg, 1993)

Tabla 3.28.- Umbrales propuestos para el Zn. Los valores representan concentraciones totales y están expresados en mg/kg.

Suelos agrícolas			
		pH <7	pH >7
1	Nivel de referencia	<200	<300
2.1	Nivel de investigación recomendable	200-300	300-500
2.2	Nivel de investigación obligatoria	300-600	500-1000
3	Nivel de intervención	>600	>1000

Nivel de intervención en suelos de parques naturales >1000

Nivel de intervención en suelos de áreas industriales >3000

3.2.- CONTAMINANTES ORGÁNICOS

3.2.1- Conceptos

Los contaminantes orgánicos del suelo son de naturaleza muy variable (fitosanitarios, aceites, petróleos, gasolinas, etc) y su presencia en los suelos se debe a muy diversas actividades humanas (agricultura, industria, transporte, etc.).

De todos los contaminantes orgánicos son los fitosanitarios la causa mas frecuente de contaminación. Se trata de productos de uso universal en agricultura para combatir los parásitos y enfermedades de las plantas, proteger a los cultivos de los agentes dañinos, aunque no sean parásitos (malas hierbas, algas...) y mejorar cualitativa y cuantitativamente la producción. Dentro de los fitosanitarios están los plaguicidas, herbicidas y fertilizantes.

Los tipos de plaguicidas utilizados son muy numerosos y presentan composiciones muy variables. Dentro de los orgánicos se encuentran: los derivados halogenados, compuestos organofosforados, carbamatos, derivados de la urea y tiourea, y compuestos heterocíclicos, principalmente.

Los mecanismos que rigen la evolución de los contaminantes orgánicos en el suelo son: procesos de acumulación (mecanismos físicos y de adsorción), procesos de degradación (descomposición química, fotoquímica y degradación biológica) y procesos de transporte (difusión, lixiviación, volatilización y erosión).

En la evolución de los contaminantes orgánicos influyen numerosos factores, tanto del contaminante como del propio suelo. Referentes al contaminante en sí mismos, tienen importancia la composición, estructura, masa molecular, tendencia a ionizarse, afinidad de la molécula por las superficies del suelo, reacción frente a la acidez y basicidad, volatilidad, solubilidad, adsorción, concentración, coeficiente de reparto y forma de presentación que van a regular la toxicidad, biodisponibilidad, movilidad, persistencia y bioacumulación de estos contaminantes.

En cuanto a la características del suelo, destacan: textura, arcillas (porcentaje y mineralogía), materia orgánica, óxidos de Fe, Mn y Al, carbonatos, sales, capacidad de cambio, pH, potencial redox, estructura, temperatura, propiedades hídricas y actividad biológica.

3.2.2. Evaluación de la contaminación por contaminantes orgánicos.

Un resumen de la evaluación de la contaminación por compuestos orgánicos se muestra en la tabla 3.29, donde se indican los valores que se consideran límite para estos compuestos.

Tabla 3.29.- Valores límites de contaminantes orgánicos en suelos

COMPUESTO ORGÁNICO	VALOR LÍMITE *
Cianuro total	No debe detectarse en la disolución de la muestra
Compuestos organofosforados	No deben detectarse en la disolución de muestra
PCB	No debe detectarse en la disolución de muestra
Diclorometano	<0,02 mg/L de disolución de muestra
Tetracloruro de carbono	<0,002 mg/L de disolución de muestra
1,2-dicloroetano	<0,04 mg/L de disolución de muestra
1,1-dicloroetileno	<0,02 mg/L de disolución de muestra
cis-1,2-dicloroetileno	<0,04 mg/L de disolución de muestra
1,1,1-tricloroetano	<1 mg/L de disolución de muestra
1,1,2-tricloroetano	<0,006 mg/L de disolución de muestra
Tricloroetileno	<0,03 mg/L de disolución de muestra
Tetracloroetileno	<0,01 mg/L de disolución de muestra
1,3-dicloro propeno	<0,002 mg/L de disolución de muestra
Thobencarb	<0,02 mg/L de disolución de muestra
Thiuram	<0,006 mg/L de disolución de muestra
Simazine	<0,003 mg/L de disolución de muestra
Benceno	<0,01 mg/L de disolución de muestra

* La disolución de la muestra se obtiene tratando la muestra de suelo con agua con una relación 1:10.

(Fuente: www.ifas.ufl.edu/~qma/SOS6262/link.html World Soil contamination and remediation. University of Florida, USA)

3.3.- BIBLIOGRAFÍA

Archer FC y Hogdson LH. (1987). *Soil Sci.*38:421-.

Adriano DC, Chlopecka A, Kaplan DL, Clijsters H, Vangronsveld J. (1997). Soil contamination and remediation: philosophy, science and technology. En: Prost (ed). *Contaminated Soils*. Ed. INRA, Paris

AFNOR (1985). *Qualité des sols. Recueil de normes françaises*. Paris-La Défense. Paris. En: Baize D. (1997). *Teneur totales en elements traces metalliques dnas les sols (France)*. INRA editions.Paris. Francia.

Allaway WH. (1968). Agronomic control over the environmental cycling of trace elements. *Adv Agron.* 20: 235-274.

Alloway BJ (ed) (1995). *Heavy Metals in soils*. Blackie Academic and Profesional. Londres.

Andersson A. (1967). *The Biochemistry of Mercury in the Enviroment*: Ed. Nriagu JO. Elsevier. Amsterdan.

Azcue, JM. (1993). Metales en el medio ambiente. 163-186. En: Mas A y Azcue JM. *Metales en sistemas biológicos*. Promociones y Publicaciones Universitarias. Barcelona.

Baize D. (1997). *Teneur totales en elements traces metalliques dnas les sols (France)*. INRA editions.Paris. Francia.

Baker DE y Senft JP. (1995). En: *Heavy Metals in soils*. Alloway BJ (ed). Capitulo 8. Blackie Academic and Profesional. Londres.

Barth H y L'Hermite P (Ed.). (1987). *Scientific Basis for Soil Protection in the European Community*. Comission of the European Communities. Elsevier Applied Science. Londres.

Berrow ML y Ure AM. (1989). In: *Occurrence and distribution of Selenium*. Ed. Ihnat M. CRC Press. Capitulo 9.

Bohn HI, McNeal BL y O'Connor GA (1985). *Soil Chermistry*. Wiley interscience, Wiley, Nueva York.

Bowen, HIM. (1979). *Environmental Chemistry of the Elements*. Academic Press, Londres.

Brooks RR. (1987). *Serpentine and its Vegetation*. Croom Helm. Londres.

BWRHABTGG (1995). *Besluit van de Vlaamse Regering Houdende Achtergrondwaarden. Bodernsaneringsnomen en Toepassingen van Gereinigde Grond*. Ministry of Environment and Employment Bruselas. Bélgica.

Chang FH y Broadbent FE. (1981). Influence of trace metals on carbon dioxide evolution from a Yolo soil. *Soil Science*. 132:416-421.

CICDXI.XG. (1997). *Estudio sobre a actualización do Inventario de Solos Contaminados, Xeraquización e Desenvolvemento dunha Lexislación para ptección de Solo en Galicia*. Consellería de Industria e Comercio.. Dirección Weral de Industria. Xunta de Galixia.

Crafts AS. (1934). *Science*. 79:62-.

- Crook J y Bastian RK. (1992). Guidelines for water reuse. US EPA. Washington D.C. USA.
- Crossmann G y Wustemann M. (1992). Belastung in Haus und Kleingarten durch anorganische und organische Stoffe mit Schadstoffpotential. Sachstandsdokumentation. Landwirtschaftliche Untersuchungs- und Forschungsanstalt des Landwirtschaftskammer Westfalen-Lippe. Munster.
- Dudka S y Markert B. (1992). *Sci. Total Environ.* 122:195-.
- Edwards R, Lepp NW y Jones KC. (1995). En: Heavy Metals in soils. Alloway BJ (ed). Capitulo 11. Blackie Academic and Profesional. Londres.
- ESB (1972). Environmental Studies Board. Water Quality Criteria. National Academy of Science. National Academy of Engineering.
- Ewers W. (1991). Standars, guidelines and legislative regulatory concerning metals and their compounds. 707-711. En: Merian, E. (ed.). Metals and their Compounds in the Environment. VCH Publishers. Weinheim. Alemania.
- García-Miragaya J y Page AL. (1978). *Water, Air and Soil Pollution.* (:289-299).
- Godin P. (1983). Les sources de pollution des sols: essai de quantification des risques dus aux éléments traces. *Sci. Sol.* 2:73-87.
- Grer. (1996). Giunta Regionale dell'Emilia-Romagnan. 1183 del 24/5/96. LR 27/94. Art. 33.
- Hodgson JF, Lindsay WL y Trierweiler JF. (1966). *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 30:723-.
- Holmgren CGS, Meyer MW, Chane RL y Daniels RB. (1993). *J. Environ. Qual* 22: 335-348.
- ICRCL. (1987). Interdepartmental Comite on the Redevelopment of Contaminated Land. Guidance on the assessment and redevelopment of contaminated land. Guidance Note 59/83. Department of the Enviroment. Londres.
- ICEQC. (1991). Interin Canadian Enviromental Quality Criteria. Canadian Council of Ministers of the Enviroment.
- Kabata Pendias A y Pendias H. (1992). Trace Elements in Soils and Plants. 2nd. Ed. CRC Press, Boca Raton. Florida.
- Kelly G. (1979). Greater London Council: Guidelines for contaminated soils. In: Site Investigation and Material Problems. Proceedings of Conference on Reclamation of Contaminated Land. Eastbourne. Society of the Chemical Industry. Londres.
- Kitagishi K, Yamane I. 1981. Heavy metal pollution in Soils of Japan. Japan Scientific Societies Press.
- Kloke A. (1980). Mitteilungen des Verbandes Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs und Forschungsanstalten. VDLUFA. Heft 1-3.
- Klocke A, Sauerbeck DR y Vetter H. (1994). En: Changing Metlas Cycles and Human Health. Nriagu J (ed). Springer Verlag. Berlin.
- Lag J y Steinnes E. (1978). Scientific Reports of the Agricultural University of Norway. 57:10.
- Lindsay WL. (1979). Chemical Equilibria in Soils. Wiley. Nueva York.

- Machelett B, Grun M y Bergmann H. (1993). Heavy metals content of arable soils in East Germanv. *Heavy Metals in the Environment*. 2:155-158. Toronto.
- McGrath Sp. (1995) . En: *Heavy Metals in soils*. Alloway BJ (ed). Capitulo 7. Blackie Academic and Profesional. Londres.
- McGrath SP y Loveland PJ. (1992). *The Soil Geochemical Atlas of England and Wales*. Blackie Academic and Profesional. Glasgow.
- Martin MH y Coughtrey PJ. (1982). *Biological Monitoring of Heavy Metal Pollutiosl: Land and Air*. Applied Science Publishers. Londres.
- McNichol RD y Beckett PHT. (1985). *Plant and Soil*. 85:107-129.
- Meyer K. (1991). *La pollution des sols en Suisse. Rapport du PRN «Sol»*. Liebefield-Berne: Suiza.
- NMHPPE. (1986). *Netherlands Ministry of Housing, Physical Planning and Enviroment*. Leidschendam, Holanda.
- NMHPPE. (1994). *Netherlands Ministry of Housing, Physical Planning and Enviroment*. Leidschendam, Holanda.
- NMHPPE. (1998). *Netherlands Ministry of Housing, Physical Planning and Enviroment*. Leidschendam, Holanda.
- Ordonanncce OSOL. (1986). *Ordinance on Soil Contaminants. Enviromental Protecction Law 1983. Section 33 y 39*. Suiza.
- O'Neill P. (1995). Arsenic. 105-121. En: Alloway BJ (editor). *Heavy Metals in soils*. Blackie Academic & Profesional, Londres, 1995, pp. 356-357.
- Pierzynski GM, Sims JT, Vance GF. (1994) *Soils and Environment Quality*. Lewis pub. Boca Raton, Florida, 312 pp.
- Plant JA y Raiswell R. (1983). *Principles of enviromental chemistry*. En: Thornton I (ed). *Applied Enviromental Geochemistry*. 1-39. Academic Press. Londres.
- Prueb A. (1997). Action values for mobile (NH_4NO_3 -extractable) trace elements in soils based on the German national standard DIN 19730. 415-423. En Prost R. (ed). *Contaminated Soils*. INRA editions. Paris.
- Ross SM (ed). (1996). *Toxic metals in Soil-Plant Systems*. John Wiley and Sons Ltd.
- Shacklette HT, Boergen JG y Tumer RL. (1971). *Mercury in the Enviroment-Surficial Materials in the Conterminous Unites States*. U.S. Geological Survey. Circular 644.
- Sheppard SC, Gaudet C, Sheppard M L, Cureton P M y Wong M P. (1992). The development of assessment and remediation guidelines for contaminated soils - a review of the science. *Can. J .Soil &SCi*. 72: 359-394.
- Tessier A, Campbell PGC y Bisdom M. 1979. *Anal. Chem*. 51:844-.
- Steinnes E. (1995). En: *Heavy Metals in soils*. Alloway BJ (ed). Capitulo 11. Blackie Academic and Profesional. Londres.

Stringer DA. (1990). Hazard assessment of chemical contaminants in soil. ECETOC Technical Rep. No. 40: Aneme Louise 250, Bruselas. Belgica.

Swaine DJ. (1955). The trace element content of soils. Commonwealth Bureau Soil Science Technical Communication No. 48. CAB. Farnham Royal. Bucks. Reino Unido.

Ure AM y Berrow ML. (1982). Environmental Chemistry. ed. BowenHJM. Royal Society of Chemistry. Londres.

Van Den Berg R, Dennenman CA, Roels JM. (1993). Risk assessment of contaminated soil: Proposal for adjusted, toxicologically based Dutch soil clean-up criteria. In: Arendt F, Annokké GJ, Bosman R, van der Brink WJ, editors. Contaminated Soils'93. Kluwer Academic Publisher, London,, pp. 349-364.

Wedephol KH. (1978). Handbook of Chemistry II.4:4.- Springer Verlag. Berlin.

4.- METODOLOGÍA PARA DECLARAR UN SUELO CONTAMINADO

ÍNDICE CAPÍTULO 4.-

4.1. EL MUESTREO Y LA CONSERVACIÓN DE LAS MUESTRAS	175
4.1.1. Introducción y objetivos	175
4.1.2. Reconocimiento de la zona e investigación preliminar	177
4.1.3. Planificación del muestreo en la etapa de estudio o investigación	180
4.1.4. Tipos de muestreos para suelos	182
4.1.4.1 <i>Muestreo al azar</i>	182
4.1.4.2 <i>Muestreo sistemático</i>	182
4.1.4.3. <i>Muestreo estratificado</i>	183
4.1.4.4 <i>Muestreo compuesto</i>	183
4.1.5 Trabajos de campo	183
4.1.5.1 <i>Determinación del número de muestras</i>	183
4.1.5.2 <i>Trabajos previos al muestreo: localización de los puntos de muestreo y preparación</i>	184
4.1.5.3 <i>Muestreo</i>	185
4.1.6 Conservación de la muestra y almacenamiento	187
4.1.7 Pretratamiento	189
4.1.7.1 <i>Secado</i>	189
4.1.7.2 <i>Trituración y eliminación de materiales gruesos. Tamizado</i>	189
4.1.7.3 <i>Pulverización</i>	189
4.1.7.4 <i>Homogenización</i>	190
4.1.7.5 <i>Desmuestre y cuarteo</i>	190

4.2.- CARACTERIZACIÓN ANALÍTICA	191
4.2.1. Caracterización físico-química	191
4.2.1.1. <i>Determinación de la acidez de los suelos</i>	191
4.2.1.2. <i>Determinación del contenido en carbonatos</i>	193
4.2.1.3. <i>Textura</i>	195
4.2.1.4. <i>Determinación del contenido en materia orgánica</i>	200
4.2.1.5. <i>Determinación del contenido de óxidos de hierro libre</i>	201
4.2.2. Determinación de elementos traza	203
4.2.2.1. <i>Generalidades</i>	203
4.2.2.2. <i>Preparación de la muestra para el análisis</i>	203
4.2.2.2.1. <i>Procedimientos de digestión</i>	205
4.2.2.3. Métodos instrumentales	207
4.2.2.3.1. <i>Criterios para la elección del método</i>	207
4.2.2.3.2. <i>Métodos basados en la absorción atómica</i>	209
4.2.2.3.3. <i>Espectroscopía de emisión de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES)</i>	217
4.2.2.3.4. <i>Espectroscopía de plasma acoplado inductivamente con detector de masas (ICP-MS)</i>	218
4.2.2.3.5. <i>Espectroscopía de fluorescencia de rayos-X (XFR)</i>	218
4.2.2.4. Requerimientos analíticos en el estudio de suelos	219
4.2.3. Evaluación de la movilidad de los elementos presentes en los suelos	221
4.2.3.1. <i>Procedimientos más utilizados</i>	221
4.2.3.2. <i>Optimización de los procedimientos de extracción secuencial. Selección de reactivos y condiciones de</i>	224

trabajo

4.2.4. Determinación de compuestos orgánicos	233
4.2.4.1. <i>Análisis de clorofenoles</i>	233
4.2.4.2. <i>Análisis de compuestos orgánicos volátiles</i>	234
4.2.4.3. <i>Análisis de bifenilos policlorados</i>	237
4.2.4.4. <i>Análisis de hidrocarburos totales</i>	240
4.2.4.5. <i>Análisis de hidrocarburos aromáticos policíclicos</i>	242
4.3.- BIBLIOGRAFÍA	243

4.1.- ELMUESTREO Y LA CONSERVACIÓN DE LAS MUESTRAS

4.1.1.- **Introducción y objetivos**

El muestreo incluye la toma del material que forma el suelo de modo tal que tenga en cuenta la variabilidad del mismo, el manejo, transporte y tratamiento de la muestra y, por último, la toma de fracciones para las determinaciones analíticas concretas.

El muestreo de un suelo es por tanto, la etapa previa al análisis y determinación de contaminantes. Es probablemente la fase más importante para la obtención de datos analíticos que puedan considerarse con seguridad datos de

calidad, sobre los que basarse a la hora de considerar o dictaminar sobre el grado y tipo de contaminación.

El muestreo no es un hecho aislado, no consiste sólo en la toma de muestra de un determinado suelo y lugar, sino que es toda una estrategia y metodología, relacionada con la heterogeneidad del medio, con el tipo y cantidad de contaminantes que previsiblemente puede contener, con las técnicas que van a usarse en las determinaciones analíticas y sus límites de detección, con las dimensiones del área a estudiar, con la precisión y grado de certeza con que se quiera evaluar la previsible contaminación, y con otras variables locales.

En cualquier caso, el muestreo debe ser *representativo*, esto es, que una muestra o grupo de muestras refleje con precisión la concentración y estado de cualquier componente en un determinado lugar y tiempo. Los resultados obtenidos de las muestras representativas deben mostrar las variaciones de los contaminantes y sus concentraciones. Las variables que afectan a la representatividad de una muestra son las siguientes:

- Las variaciones en la composición mineralógica del suelo, su permeabilidad y capacidad sorcitiva y de tamponamiento.
- Las variaciones en la composición química de los contaminantes en el área
- Las variaciones temporales en la composición del medio
- Los errores sistemáticos o esporádicos producidos en el propio muestreo, en la manipulación y en el transporte de las muestras al laboratorio
- Los errores en los resultados analíticos producidos por un almacenamiento incorrecto o por la preparación de la muestra en el laboratorio

Los efectos de la heterogeneidad se compensan tomando un gran número de muestras. Normalmente las dudas sobre la representatividad del muestreo suelen ser mayores que sobre los datos analíticos obtenidos. El error procedente de la toma de muestra y su manipulación es de tres a seis veces mayor que el que ocasiona la toma de porciones en el laboratorio y los procedimientos de análisis, aún cuando el procedimiento de campo sea más refinado de lo que es normalmente.

Con respecto a las variaciones de composición de los contaminantes con el transporte y tiempo, suele haber pocos cambios si los análisis se realizan en unas pocas semanas después del muestreo, aunque algunos cambios se pueden producir por procesos químicos y biológicos: oxidación, evaporación, degradación biológica. Todos ellos se producen lentamente pero son más importantes cuanto más superficial es la muestra.

Las muestras más profundas del suelo (sedimentos, rocas frescas) varían poco de un muestreo a otro por la falta de aireación que impide cambios en los contaminantes, pero en todo caso sólo representan al punto muestreado, lo mismo que las muestras de suelo.

Otras fuentes de error pueden provenir de la manipulación de las muestras, contaminándose una muestra por los medios mecánicos utilizados, si éstas no se han limpiado bien antes de hacer el siguiente muestreo.

Para controlar algunos de estos parámetros se suele recurrir a: a) duplicados (obtenidos de la propia muestra por subdivisión), b) tomar otra muestra próxima a 0.5-1 m de distancia de un punto muestral determinado, c) añadir a la muestra cierta cantidad conocida de unos contaminantes.

También se pueden derivar una serie de errores de la identificación de las muestras -a veces el criterio es confuso, o se producen duplicaciones -, del manejo de las muestras durante el transporte, y de las preparaciones previas en el laboratorio (homogeneización, subdivisión, etc.).

En resumen, la validez de un determinado valor analítico para un suelo depende de un correcto muestreo. Cuando la muestra analizada no es representativa, el resultado del análisis dará un valor que no describe necesariamente la propiedad del suelo que se determina. Para que el valor analítico pueda servir para describir la propiedad o característica que se está investigando es necesario que: a) la muestra represente el suelo en su totalidad, b) no se produzcan cambios en la muestra global, o en las distintas partes en que se dividan, antes de realizar los análisis, c) las distintas alícuotas de la muestra representen al total.

4.1.2.- Reconocimiento de la zona e investigación preliminar

La planificación del muestreo de una zona para conocer su posible contaminación, se debe realizar sobre la base de una serie de datos adquiridos a partir del reconocimiento y de la investigación preliminar.

El *reconocimiento* de una zona o *inspección* consta de dos fases: a) trabajos de gabinete y b) visita de campo.

Los objetivos de estos trabajos de inspección son:

- Conocer las condiciones actuales del área y las actividades que históricamente han tenido lugar.
- Proporcionar una base para planificar el muestreo de forma correcta y eficaz
- Prever los medios necesarios para proteger la salud y la seguridad del personal y del medio

Los trabajos de gabinete incluyen la revisión y acopio de toda la información relevante sobre la zona de estudio, por ejemplo: localización, infraestructura, usos, historia, tipos de suelos y propiedades, etc.

La visita a la zona, durante o después de la fase anterior, proporciona una primera impresión sobre la correlación que existe entre la cartografía y la realidad, y da una gran información en corto tiempo. En muchos casos es hasta necesario hacer un mapa de detalle o corregir la cartografía de la que se dispone. Normalmente en esta visita no se toman muestras, al menos que se quiera conocer el tipo de suelos y elegir además correctamente los equipos de muestreo.

A partir de estos trabajos se debe emitir una primera hipótesis sobre posibles contaminantes, distribución espacial y heterogeneidad, para terminar con una propuesta de planificación de la investigación. Respecto a la extensión areal de la contaminación se pueden distinguir dos tipos: grandes extensiones, que están contaminadas esencialmente en superficies, y áreas localizadas, que normalmente se sitúan cerca de las fuentes de contaminación.

En relación con los contaminantes se debería evaluar en esta fase preliminar la relativa movilidad y toxicidad. Los contaminantes se consideran móviles y tóxicos cuando el tiempo de permanencia en fase sólida es corto, aumentando así las posibilidades tóxicas; por el contrario los contaminantes inmóviles no son tóxicos, disminuyendo su peligrosidad.

El punto más delicado de esta fase de reconocimiento es la formulación de una hipótesis. En general esta hipótesis va en dos direcciones: a) probablemente el suelo no está contaminado, o b) el suelo está potencialmente contaminado.

En el primer caso se debe recomendar una investigación de comprobación, seleccionando las sustancias contaminantes a estudiar que razonablemente pudieran existir, dependiendo de la utilización del suelo y de las actividades que han tenido lugar en la zona.

Si, por el contrario, existen buenas razones para suponer que el suelo está contaminado, se debe definir con más detalles el tipo de contaminación y la

fuente, su distribución espacial y homogeneidad en profundidad, la época de la contaminación y sobre todo la relación que puede haber con el tipo de suelo y sus horizontes.

Muchas veces el resultado del reconocimiento conduce a definir subáreas dentro de la zona estudiada, que poseen previsiblemente distintos grados de contaminación. Es cómodo entonces subdividir la zona de estudio en unidades más pequeñas, que a falta de otros criterios, no deben ser superiores a 1000 m³. Esta unidad espacial se puede suponer homogénea en relación con los contaminantes y las propiedades de suelo.

La siguiente fase es la *investigación preliminar* cuyo objetivo es verificar la presencia de contaminantes en los suelos. Los aspectos que se deben considerar para realizar esta investigación son los siguientes:

- la hipótesis formulada durante el reconocimiento de la zona
- los niveles del suelo que se deben muestrear y la profundidad
- el tipo de muestreo y el número de muestras a tomar
- los contaminantes que deben analizarse

Si en la etapa anterior se decidió establecer unidades dentro del área a investigar, esta fase de investigación se puede realizar en cada unidad siguiendo o no los mismos criterios para todos.

Las sustancias que deben determinarse como posibles contaminantes, si no hay certeza o al menos sospecha de cuáles son éstos, cubrirán un amplio espectro. Una posible lista de contaminantes puede ser la siguiente: metales tales como Pb, Zn, Cd, Cu, Ni, As, Hg y Cr; compuestos orgánicos volátiles tales como compuestos halogenados y aromáticos; aceites minerales, fenoles y cianuros. Además sería conveniente determinar pH, conductividad eléctrica, materia orgánica, óxido-hidróxido de hierro, carbonatos y fracción fina (<10µm). Si se analiza además aguas subterráneas (porque está próxima a la superficie) se recomienda especialmente el análisis de elementos móviles y de compuestos orgánicos volátiles.

La profundidad a la que se debe proceder en el muestreo del suelo es variable y depende de su desarrollo y uso. En general se recomienda que una muestra represente como máximo 0,5m en vertical, si hay tierra de labor la primera muestra debe ser de no más de 20-25 cm, y si se trata de una pradera la profundidad apropiada para la primera muestra es de 10 cm.

Para definir el tipo de muestreo se debe tener en cuenta las posibles variaciones laterales, pero si se sospecha una cierta homogeneidad horizontal,

basta con tomar en los perfiles tres muestras: la superficial (hasta 10 ó 20 cm), la inmediatamente inferior (hasta 50 cm) y otra hasta 1 m, al menos que se desee muestrear también la roca madre y ésta se encuentre a más de 1 m de profundidad, en cuyo caso debe proseguir en intervalos de 50 cm.

En suelos cultivados es aconsejable tomar la muestra más superficial en un número aproximado de 20-25 por hectárea y hacer una muestra compuesta (ver apartado 4.1.4.4), que represente el suelo de labor del área estudiada.

El sistema de muestreo elegido para representar al máximo de variables que se desean controlar, debe de evitar que se favorezcan puntos que coincidan sistemáticamente con regularidades del terreno, bien naturales o resultantes de la actividad agrícola, por ejemplo.

Cuando se supone que la contaminación de un suelo es bastante homogénea, es aceptable para establecer medias tomar un mínimo de cinco muestras por nivel (horizonte o estrato) por cada hectárea. Pero si hay una gran heterogeneidad en la distribución, suele deberse a que existen zonas muy contaminadas en lugares determinados (hot spots), que es necesario descubrir y muestrear con más detalle (4-5 muestras de suelo por cada una de estas “bolsas de contaminación”). Si hubiera muchos de estos puntos en un área extensa, bastaría con identificarlos tomando una muestra por cada uno de ellos.

En general en esta fase de investigación de zonas supuestamente contaminadas no se debe dejar de tomar una muestra por cada volumen aproximadamente de 25 m³ (por ejemplo una superficie de 50m² y una profundidad de 0.5 m), o de 30 Tm de suelo contaminado.

La calificación de suelo contaminado se hará en todo caso tras el análisis de las muestras de esta investigación preliminar, en relación con los umbrales definidos por cada región o localidad como tales. En caso de que no existan estos valores que deben ser establecidos por la autoridad competente, se pueden tomar como referencia los valores de fondo correspondientes a zonas próximas o de igual características que no estén declaradas como contaminadas.

4.1.3.- Planificación del muestreo en la etapa de estudio o investigación

Una vez valorados todos los datos procedentes de las fases de reconocimiento y de investigación preliminar, se puede planificar la investigación en profundidad de una zona contaminada. Estos estudios tiene como objetivos: a) establecer la extensión del área contaminada y el grado de contaminación, b) determinar los riesgos y valorar los peligros.

En relación con el primer objetivo, que es el que nos ocupa en este Informe, es necesario disponer de un mayor número de muestras y datos que permitan correlaciones espaciales detalladas y hagan posible la aplicación de modelos matemáticos para representar la distribución tridimensional de los contaminantes de una zona. El número de muestras debe ser suficiente para que por interpolación de los resultados se haga factible establecer un modelo, pero no debe ser excesivo porque puede hacer económicamente inviable la investigación.

A modo de recomendación pueden tomarse los siguientes intervalos de muestreo en función del detalle del estudio:

- Para investigaciones de detalle: una muestra cada 5x5 m en horizontal
- Para investigaciones a escala media: una muestra cada 15x15 m en horizontal
- Para estudios a gran escala: una muestra cada 25x25 m en horizontal.

Estas mallas de muestreo darían como resultado entre 400 y 16 muestras por hectárea, pasando del estudio más detallado al más grosero.

Los datos obtenidos de los análisis de las muestras pueden servir para aplicar los procedimientos estadísticos que modelicen la distribución areal (o espacial) de la contaminación. Dado que los procesos de contaminación son normalmente muy complejos al depender de una combinación de un gran número de variables, es difícil establecer un número de funciones determinísticas que puedan ser aceptados como suficientes para detallar y explicar la contaminación real o potencial de un suelo. Por ello tiene más ventajas usar un método de aproximación probabilístico que determinístico. Esto significa usar métodos estadísticos o geoestadísticos.

Durante la fase de investigación preliminar pueden aplicarse en algunos casos criterios estadísticos clásicos que permiten estimar promedios y percentiles, y en la fase de investigación, donde el número de datos disponibles será bastante mayor, se puede intentar la definición de la estructura espacial, aplicando métodos geoestadísticos, que pueden también verificar la validez del muestreo, calcular los errores e intervalos de probabilidad en relación con la extensión de la contaminación.

Esta fase de investigación se puede hacer, si se considera necesario, a un sector limitado de la zona contaminada, como una investigación piloto que sirva para probar y corregir si es necesario, el plan de muestreo propuesto.

4.1.4.- Tipos de muestreo para suelos

El objetivo esencial de un muestreo es elegir una parte del suelo que sea representativa del todo-uno. Existen varias opciones para realizar un muestreo y lograr que sea preciso y correcto y al mismo tiempo no sea muy costoso. Los métodos usados son los siguientes.

4.1.4.1.- *Muestreo al azar*

Es probablemente el más simple de todos. La selección de las muestras se deja completamente al azar y no hay relación con ninguna variación observada en el suelo. Es un método por el que cada muestra o propiedad del un suelo tiene la misma probabilidad de ser tomada y considerada. En un campo homogéneo es un método satisfactorio, pero si existe una gran variabilidad en la población es mejor usar uno de los métodos siguientes.

4.1.4.2.- *Muestreo sistemático*

Como el propio nombre indica, el muestreo debe ser hecho sistemáticamente. Por ejemplo, a intervalos fijos (cada 5 cm), o sólo en laderas y cimas de montes, o para una finca el suelo que está bajo cada árbol, etc. Este tipo de muestreo se puede combinar con el anterior al azar. Las posiciones de las tomas de muestras deben localizarse previamente en un mapa (tanto las sistemáticas, como las al azar) y se pueden elegir todas o sólo una de cada dos, por ejemplo.

También se pueden establecer cuadrículas y tomar la muestra en el centro de cada cuadrado, o alternativamente uno de cada dos, o en los vértices de cada cuadrado, etc. La malla depende del área a muestrear y de la exactitud y representatividad que se quiere conseguir.

Este muestreo sistemático da resultados más exactos que el muestreo al azar, porque las muestras se distribuyen más regularmente en toda la población. Sin embargo, si la población presenta una variación periódica (sistemática) de una propiedad, o si el intervalo entre muestras sucesivas coincide con el ritmo de variación, se obtendrán muestras sesgadas, por lo que antes de proceder a este tipo de muestreo se recomienda hacer un estudio preliminar para conocer la naturaleza y variabilidad del suelo.

4.1.4.3.- *Muestreo estratificado*

Se emplea normalmente en áreas heterogéneas. Para ello, se divide el área en partes relativamente homogéneas, a las que se denomina “estratos” y en cada una de ellas se realiza un muestreo sistemático o al azar, tomando un número de muestras proporcional al área que representan respecto al total.

4.1.4.4.- *Muestreo compuesto*

Se trata de mezclar las muestras tomadas en un área determinada para obtener una sola que presumiblemente representa al total. Tiene la ventaja de que permite un muestreo mayor sin aumentar el número de análisis. Este tipo de muestreo es válido si: 1) el volumen de la muestra representa a una población homogénea, 2) en la muestra compuesta contribuyen por igual cada una de las muestras individuales, 3) no se han efectuado cambios durante la manipulación para obtener la muestra compuesta, que pudieran afectar a los resultados analíticos, y 4) el único objetivo es estimar unos valores medios sin ningún tipo de riesgos.

Este tipo de muestreo se realiza cuando la media es más importante que la variabilidad. El número de muestras para mezclar oscila entre 4 y 16 (máximo 25), y como regla general, el área representada por una muestra compuesta no debería ser superior a 1 Ha (100 x 100 m). Este límite puede ser mayor (hasta 5 Ha) si la zona a investigar es razonablemente homogénea, o sea si la zona puede considerarse como un todo.

4.1.5.- **Trabajos de campo**

4.1.5.1.- *Determinación del número de muestras*

Cómo ya se adelantó en los apartados 4.1.2 y 4.1.3, el número de muestras a tomar por hectárea y en profundidad, depende del tipo de investigación y de la supuesta contaminación existente. En todo caso debe garantizar un conocimiento razonable de la contaminación existente, el grado y distribución.

Nunca es fácil a priori decidir el número de muestras que se debe tomar (al menos que haya una fuerte limitación económica). Desde el punto de vista estadístico, una primera decisión se debe tomar sobre cuál puede ser el error tolerable, llamado normalmente error aceptable E.

Este error se puede calcular como:

$$E = \pm t (V)^{0.5}$$

donde $V = S^2/n$;

t =valor t-test, V = varianza, S^2 = suma de los cuadrados de los valores y n = número de muestras.

El número de muestras necesarias para un error aceptable se puede calcular por una de las siguientes fórmulas:

$$n = 4\sigma^2/E^2 \quad (1) \quad \text{ó} \quad n = t^2 S^2/E^2 \quad (2)$$

siendo σ = desviación estándar

La ecuación (2) es preferible porque tiene en cuenta el valor t , o sea el nivel de probabilidad. La desviación estándar se calcula por la fórmula:

$$\sigma = \sqrt{\Sigma(x_i - \bar{x})^2/n-1}$$

y la suma de los cuadrados S^2 se obtiene como:

$$S^2 = \Sigma(x_i - \bar{x})^2/n-1$$

Con estas ecuaciones se puede determinar el número de muestras que se puede tomar en una planificación al azar, sistemática o estratificada, de acuerdo con los límites de errores aceptables.

Una vez determinado el número de muestras, hay que determinar la homogeneidad de la varianza (reproducibilidad) de los análisis para comprobar si este número de muestras y el tipo de muestreo fué correcto. El estudio de la varianza se puede hacer aplicando el test de Levene, que nos indicará para una probabilidad dada si las medidas efectuadas son o no reproducibles. En caso de ser reproducibles el muestreo será válido. Posteriormente se puede continuar el análisis estadístico de los resultados obtenidos comprobando su exactitud mediante el empleo del test ANOVA.

4.1.5.2.- *Trabajos previos al muestreo. Localización de los puntos de muestreo y preparación.*

La selección, localización y preparación de los lugares de muestreo depende de los objetivos de la investigación, de las informaciones previas y de las condiciones de la propia zona a muestrear.

Los puntos de muestreo se deben localizar con exactitud e indentificar perfectamente, por si fuera necesario repetir el muestreo, para reseñar los datos en los mapas con precisión y para permitir conservar y procesar datos mediante ordenador.

La trama del muestreo de acuerdo con el tipo de muestreo elegido, se representa previamente en un mapa a escala conveniente.

Una vez perfectamente situado el muestreo se debe comprobar en el campo las posibilidades reales de ejecutarlo, para si no fuera posible debido, en algunos casos a obstáculos insalvables, modificarlo.

Además, los lugares para muestrear deben prepararse, eliminando depósitos superficiales (p.e. basuras u otros residuos incontrolados), estableciendo medidas de seguridad, instalando instrumental de medidas, si es el caso, etc.

4.1.5.3.- **Muestreo**

Las *herramientas* que pueden usarse para tomar muestras son tubos, taladros, picos y palas, dependiendo de la profundidad del muestreo.

Las *muestras* pueden ser *superficiales*, obtenidas por simple excavación, o más *profundos* realizando obras y abriendo perfiles o haciendo sondeos. También se pueden aprovechar trincheras y cortes de carreteras para tomar niveles profundos que queden claramente expuestos.

El *procedimiento* para extraer las muestras superficiales se realiza haciendo una pequeña excavación en forma de cono con el pico y la pala a la profundidad deseada, tomando la parte central de la excavación que se coloca en una bolsa de plástico limpia. Si el suelo está endurecido se puede hacer con barrena, pero el volumen extraído es menor.

Las muestras profundas se obtienen usando tubos y barrenas, o bien, como se mencionó antes, aprovechando trincheras y cunetas de carreteras, pero también a partir del perfil abierto directamente por excavación. Las barrenas, taladros y tubos de sondeos introducen con frecuencia contaminantes y suelen mezclar niveles profundos, por lo que parece más seguro el muestreo de trincheras, siempre que se limpien superficialmente, y el de perfiles abiertos por excavación.

El *tamaño* de la muestra para determinaciones químicas, mineralógicas, fisico-químicas y texturales debe ser tal que proporcionen las submuestras

necesarias y permita la conservación de duplicados. La cantidad no debe ser inferior a 500 g y es más recomendable una muestra de 2Kg, aunque en casos de suelos areno-gravosos, puede necesitarse una mayor cantidad si se necesita hacer análisis granulométrico. En general cuanto más grueso es el material mayor cantidad de muestra se necesita. Por otra parte, en un muestreo sistemático de una zona el volumen de todas las muestras debe ser sensiblemente igual.

Las *muestras* representativas de suelos contaminados deben centrarse en un primer nivel de alrededor de 20 cm, que habitualmente contendrá materia orgánica y vegetales, y que se tomará como un todo-uno. Si la capa arable es inferior a 20 cm la muestra se tomará al menos hasta una profundidad de 10 cm, siempre suponiendo esta magnitud la altura del cilindro muestreado. En los casos que se pretenda conocer la evolución en profundidad, se continuará el muestreo de los perfiles, tomando muestreos sistemáticos que representen intervalos de 20 cm hasta un máximo de un metro, o hasta la roca madre, que también se muestreará hasta unos 20 cm de profundidad.

Si solo se realiza el muestreo superficial se puede hacer sistemático y/o al azar y terminar con muestras compuestas (por ejemplo para determinar promedios de algunos elementos o sustancias en un área o en un horizonte edáfico). Pero si se quiere conocer la distribución areal o en profundidad de un elemento no es posible eliminar muestras (análisis) por el procedimiento de mezclas.

Las muestras deben ser *etiquetadas* con rotuladores grasos, introduciendo además un duplicado en su interior. En la identificación debe constar una referencia al proyecto, unas siglas que faciliten la localización, número de orden la muestra y la fecha.

El muestreo se acompañara de una *documentación* (Ficha de Campo) con una serie de datos que incluirá las siglas de la muestra, la situación exacta (coordenadas marcadas por GPS) y localidad, la fecha de recogida, la litología de la roca madre, el tipo de suelo y descripción del perfil, en su caso (o al menos si el suelo está o no bien desarrollado), el cultivo, las condiciones topográficas y paraje.

Las secuencias de muestras tomadas en perfiles abiertos serán señalados con escalas métricas o estaquillas, y se tomaran fotografías del perfil y muestreo.

La *época para el muestreo* puede y debe programarse en muchos casos, por ejemplo cuando las sustancias contaminantes que van a investigarse o sus características pueden verse afectadas por factores estacionales o actividades humanas (clima, fertilizantes, uso de herbicidas, extracciones mineras

temporales, accidentes industriales, etc.). Las repeticiones del muestreo proporcionara la evolución de los contaminantes con el tiempo y con los factores que los condicionan.

Si no hay una preferencia particular para elegir el tiempo del muestreo, la mejor época es el verano y comienzos del otoño, que es cuando los efectos estacionales son mínimos. En suelos cultivados la época viene más bien determinada por la secuencia de cosechas y se debe evitar entonces los momentos en que se añaden fertilizantes y otros productos. En algunos casos se recomienda hacer un muestreo de tejidos de plantas al mismo tiempo que el de suelos y hacerlo a mitad o final del verano. Así, de forma paralela, se pueden comparar los contaminantes del suelo y los efectos en la vegetación.

4.1.6.- Conservación de la muestra y almacenamiento

Una vez que la muestra se ha recogido, se debe guardar en un contenedor apropiado: bolsa de papel o plástico, o bote de plástico, por ejemplo y mantenerse tanto como sea posible en su estado original, evitando cualquier tipo de contaminación y de transformación.

En el laboratorio el primer paso para la conservación de la muestra es el secado al aire, bien estático o dinámico, pero en cualquier caso no calentado previamente. La temperatura del aire no debe pasar de los 35°C (con humedades relativas menores del 60%), porque a mayores temperaturas puede ocasionar cambios drásticos en algunas características físicas y químicas del suelo. El secado conduce normalmente a aumentar la cementación, lo que puede afectar después al análisis granulométrico. Si tiene lugar además a alta temperatura puede producir cambios en el estado de oxidación de los elementos (Fe^{2+} por ejemplo) y en el potasio de cambio, y la forma de presentarse el N y el P, así como producir ciertas reacciones microbiológicas. Estas transformaciones serán más importantes cuanto más tiempo dure el secado.

Para secar una muestra, se debe extender y destruir con cuidado los agregados groseros que se detecten a simple vista, por ejemplo con rodillos de madera o maza de mortero de caucho. Una muestra debe estar húmeda el menor tiempo posible porque se considera que en general en una muestra seca se reducen las reacciones químicas y bioquímicas al mínimo, evitando que tales reacciones sean una posible fuente de error.

Una vez seca la muestra se puede pasar a la fase de preparación (homogenización, molienda, tamizado y reducción del tamaño), o bien es almacenada hasta que pueda entrar en la rutina de los análisis de contaminantes y

otros parámetros. En la tabla 4.1, se dan algunas recomendaciones en relación con los contenedores que se deben usar y tiempos máximos que pueden transcurrir antes del análisis de determinados contaminantes. En general es recomendable que las muestras se analicen tan pronto como sea posible, en caso contrario deben conservarse en cámara frigorífica a 4°C.

Tabla 4.1.-Contenedores, tiempo y forma de conservación para suelos
(Boulding, 1994)

Contaminante	Contenedor*	Tiempo máximo
pH	P,V	14 días
Amonio	P,V	28 días
Sulfatos	P,V	28 días
Sulfuros	P,V	28 días
Sulfitos	P,V	48 horas
Nitratos	P,V	48 horas
Nitritos	P,V	48 horas
Aceites y grasas	V	28 días
Carbono orgánico	P,V	28 días
<i>Metales</i>		
Cromo VI	P,V	48 horas
Mercurio	P,V	28 días
Otros metales	P,V	6 meses
Cianuros	P,V	28 días
<i>Compuestos orgánicos</i>		
Extraíbles: ftalatos, nitrosaminas, herbicidas organoclorados, PCB, compuestos nitroaromáticos, hidrocarburos aromáticos policíclicos, isoforeno, habéteres, hidrocarburos clorados y TCDD	V, con tapón de teflón	7 días hasta extracción 30 días después de la extracción
Fenoles (extraíbles)	V, con tapón de teflón	7 días hasta extracción 30 días después de la extracción
Purgantes, halocarburos y aromáticos	V con septum de teflón	14 días
Acroleína y acrilonitrilo	V con septum de teflón	3 días
Fosfatos	P,V	48 horas
Plaguicidas	V, tapón de teflón	7 días hasta extracción 30 días después de la extracción
Fenoles	V	28 días
Fósforo	V	48 horas
Fósforo total	P,V	28 días
Compuestos orgánicos clorados	V con tapón de teflón	7 días

* P = polietileno, V= vidrio

4.1.7.- **Pretratamiento**

El pretratamiento de las muestras consta de varias etapas que dependen del tipo de muestra y de su naturaleza, así como de los requerimientos individuales de los análisis que se vayan a llevar a cabo. El principal objetivo de cualquier tratamiento preliminar es proporcionar submuestras adecuadas, las cuales sean tanto representativas del suelo que se quiere caracterizar como compatible con el análisis que se va a llevar a cabo. Las diferentes operaciones de pretratamiento van a depender, por tanto, de cada problemática concreta, pero en general suelen emplearse las siguientes: secado, tamizado para eliminar sólidos voluminosos y homogeneización por mezcla y/o trituración hasta un determinado tamaño de grano.

4.1.7.1.- *Secado*

La muestra completa se seca al aire o en una estufa de secado a una temperatura no superior a 40°C. El suelo debe extenderse formando una capa de grosor no superior a 15 mm, utilizando una bandeja que no absorba humedad del suelo y que no produzca contaminación. Para acelerar el proceso de secado, puede reducirse el tamaño de los terrones mayores de suelo mediante una trituración suave que no introduzca contaminación. El secado debe proseguirse hasta que la pérdida de masa de la muestra de suelo no sea mayor de un 5% en 24h.

4.1.7.2.- *Trituración y eliminación de materiales gruesos. Tamizado*

Cuando la muestra de suelo se ha secado hasta formar terrones, es necesario llevar a cabo un proceso de trituración. Antes de iniciarlo, cantos, fragmentos de vidrio, residuos, etc. deben eliminarse. La masa total de muestra seca, y la masa de cualquier material eliminado en esta etapa, debe evaluarse y anotar los resultados. Una vez secada y separados los fragmentos extraños, la muestra debe reducirse de tamaño por trituración hasta alcanzar un tamaño de partícula inferior a 2mm. En este sentido, es aconsejable determinar la distribución de tamaño de partícula (curva de tamizado).

4.1.7.3.- *Pulverización*

Si el material que se estudia es un suelo contaminado o un residuo, puede ser necesario pulverizar la muestra completa, incluyendo por ejemplo trozos de escoria, hasta que el conjunto pase por un tamiz de 2mm.

4.1.7.4.- *Homogenización*

La muestra debe rehomogenizarse después de cualquier operación de separación, tamizado, triturado o pulverizado, ya que puede producirse la segregación de las partículas de diferente tamaño.

4.1.7.5.- *Desmuestra y Cuarteo*

El desmuestra es necesario cuando la muestra, debido a su tamaño, no puede almacenarse (muestra de laboratorio) o usarse para el análisis (alícuota), empleándola en su totalidad. La muestra de laboratorio que se obtenga debe ser representativa de la muestra total. Para preparar una muestra de laboratorio, se divide la muestra secada, triturada y tamizada (fracción <2mm) en porciones de 200-300 g, mediante desmuestra manual (cuarteamiento) o utilizando algún dispositivo de desmuestra. Para preparar una alícuota para el análisis, es necesario dividir la muestra de laboratorio en porciones representativas hasta alcanzar los tamaños de muestra requeridos.

El cuarteamiento puede utilizarse para homogeneizar y dividir las muestras. Este proceso se lleva a cabo como sigue:

Etapa 1.- Disponer la muestra formando un cono sobre una superficie rugosa y limpia

Etapa 2.- Dividir el cono en cuatro partes

Etapa 3.- Tomar los sectores opuestos del cono

Etapa 4.- Mezclar el contenido de estos sectores y formar un nuevo cono. Repetir la operación hasta alcanzar justamente el tamaño de muestra que se precisa para la muestra de laboratorio

4.2.- CARACTERIZACIÓN ANALÍTICA

4.2.1.- Caracterización físico-química

Son numerosos los parámetros que hay que considerar para caracterizar las propiedades de un suelo, y evaluar su repercusión sobre la fijación o movilización de especies química contaminantes presentes en los mismos.

Entre los parámetros más importantes pueden citarse el pH, la textura, la concentración de carbonatos y materia orgánica y la presencia de óxidos de hierro libres. A todo ello hay que añadir la necesidad de evaluar la presencia de metales y elementos (constitutivos, nutrientes, micronutrientes y trazas), determinando tanto los niveles totales como su movilidad y biodisponibilidad.

4.2.1.1.- *Determinación de la acidez de los suelos*

Entre los ensayos que debemos llevar a cabo en el estudio de la contaminación de las muestras de suelos se encuentran los directamente relacionados con la acidez del medio, siendo el pH el parámetro determinante, por lo que su valor va tener una gran importancia para determinar la retención de los compuestos contaminantes presentes en el suelo.

El valor del pH de un suelo es sólo una medida de la acidez actual y no de la cantidad total potencial de ácido. Los suelos con elevado contenido en arcilla tienen una mayor reserva de acidez que los suelos arenosos. Los suelos con materia orgánica tienen también, con frecuencia, grandes reservas de ácido. Estos suelos se consideran bien amortiguados, ya que se le puede añadir cantidades apreciables de base sin que el pH se eleve significativamente.

En suelos muy secos que no permiten el desarrollo de las plantas, la resistencia eléctrica es tan alta que no es posible realizar medidas de pH. Por ello, es necesario agregar agua a la muestra, pero el valor que se obtenga dependerá de la cantidad de agua añadida. El pH también se incrementa cuando los suelos contienen una apreciable cantidad de dióxido de carbono disuelto (debido a la dilución del ácido carbónico).

Otro factor importante en la medida del pH de la mezcla agua-suelo es la existencia de una doble capa en tomo a las pequeñas partículas cargadas que se encuentran en suspensión. La carga superficial sobre las partículas coloidales atrae a los iones libres formándose una primera capa que a su vez orienta una segunda capa de contraiones. Por ello, la concentración de iones libres es menor de lo que podríamos esperar. Sin embargo, si la pasta del suelo se prepara con

una disolución alcalina como cloruro cálcico o potásico, los iones añadidos reducen el empobrecimiento de iones hidrógeno que la doble capa origina en la disolución.

La cantidad de disolución salina que es necesario añadir a un suelo arenoso es mucho menor que si se trata de un suelo arcilloso o con materia orgánica, por ello es necesario fijar cuidadosamente el procedimiento exacto adoptado en la medida del pH.

Determinación del pH

La determinación del pH de la muestra de suelo, o su grado de acidez viene indicado por la medida del potencial eléctrico que se crea en la membrana de vidrio de un electrodo en función de la actividad de los iones hidrógeno a ambos lados de la membrana.

El pH del suelo se define como el pH, medido potenciométricamente, de la suspensión obtenida por agitación del suelo con agua en ciertas condiciones, determinándose con un potenciómetro precalibrado, provisto de un electrodo de vidrio. El dato se puede tomar de tres maneras:

- a) en la pasta de saturación
- b) en una suspensión 1:2.5 de sedimento en agua destilada
- c) en una suspensión 1:2.5 de sedimento en disolución de cloruro potásico 1M

La comparación de los tres datos permite sacar conclusiones respecto a la acidez electrolítica y la acidez potencial y real del suelo.

Para efectuar la medida del pH de una muestra de suelo se debe calibrar el aparato de medida (pHmetro), el cual debe ser capaz de efectuar lecturas de 0.05 unidades de pH.

La determinación del pH de los suelos constituye una de las operaciones más frecuentes para su caracterización físico-química

Calibración del pHmetro

Calibración del sistema de medida

Se utilizan las tres disoluciones de referencia siguientes:

- (a) Para *valores ácidos* se emplea una disolución patrón de ftalato ácido de potasio 0.05 M; disolviendo 10.21 g de dicha sal en agua destilada y enrasando en un matraz de 1 L. Esta disolución tiene un pH de 4.0 a una temperatura de 20°C.
- (b) Para pH próximos a la neutralidad, se prepara un patrón constituido por una mezcla de KH_2PO_4 0.025M y Na_2HPO_4 0.025M. Disolver 3.44 g de KH_2PO_4 y 3.55 g de Na_2HPO_4 en agua destilada y diluir a 1 L. Esta disolución tiene un pH de 6.88 a 20°C.
- (c) Para *valores alcalinos* se emplea una disolución patrón de tetraborato sódico ($\text{B}_4\text{O}_7\text{Na}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 0.01M, disolviendo 3.81 g de dicha sal en 1 L de agua destilada. El pH resultante de esta disolución es de 9.22 a una temperatura de 20°C.

En un vaso de precipitado se coloca un volumen adecuado de la disolución (b), se introduce en ella los electrodos procediendo a la lectura a los 30 segundos. el valor del pH resultante debe ser 6.88 a 20°C, corrigiéndose en caso necesario, de acuerdo con las instrucciones particulares del aparato utilizado.

A continuación se sumergen, una vez lavados con agua destilada, en un volumen adecuado de la disolución (a) o (c), según el rango de pH que se espere medir, corrigiendo la lectura en caso necesario.

Medida del pH del suelo

Si la medida del pH se realiza en agua, se mezclan 10 gramos de muestra con 25 ml de agua destilada. La mezcla se agita durante 10 minutos dejándola en reposo durante 30 minutos.

Si la determinación se realiza en cloruro potásico, se procede de la misma manera, pero empleando una disolución 0.1 M de dicha sal.

Para efectuar la determinación del pH, se agita la suspensión con una varilla de vidrio, introduciendo el electrodo para realizar la lectura después de haber transcurrido 60 segundos.

4.2.1.2.- *Determinación del contenido en carbonatos*

En su forma habitual, los carbonatos del suelo son determinados mediante su reacción con ácido clorhídrico, midiendo el CO_2 liberado. Generalmente, las

variaciones originadas por las diferencias de presión o temperatura pueden desestimarse.

La medida del CO₂ se realiza mediante el calcímetro de Bernard procediéndose de la siguiente manera:

Se pesan de 0.2 a 0.5 g de suelo, previamente triturado, y se coloca en un erlenmeyer de 500 ml, humedeciendo la muestra con unos pocos mililitros de agua. Se conecta el erlenmeyer al calcímetro, en el que previamente se colocan unos mililitros de HCl al 50%, utilizando el dispositivo existente al respecto. Con la llave del calcímetro abierta para mantener en el interior del sistema la presión atmosférica, se ajusta la altura del depósito del calcímetro hasta enrasar la bureta del mismo con el 0. Cerrar la llave, e inclinando el frasco erlenmeyer, verter el ácido sobre la muestra, agitando suavemente para favorecer el ataque. Al mismo tiempo se va descendiendo la rama móvil del calcímetro, procurando mantener un mismo nivel de líquido en las dos ramas.

Cuando el nivel del líquido del calcímetro permanezca estacionario, se deja de agitar el sistema y se realiza una lectura de la altura alcanzada una vez enrasada las dos ramas. El volumen leído corresponde al CO₂ desprendido por la muestra.

Repetir las mismas manipulaciones sustituyendo el suelo por 0.2 g de CaCO₃. Con las lecturas obtenidas efectuar los cálculos siguientes:

$$\% \text{CO}_3\text{Ca} = 100 \frac{L}{L'} \frac{P'}{P}$$

Siendo:

L = lectura observada en el calcímetro para la muestra

L' = lectura observada en el calcímetro para el carbonato cálcico

P = peso seco, en gramos, de la muestra de suelo

P' = peso, en gramos, del carbonato cálcico (0.2 g en nuestro caso)

Observaciones:

**Para agitar el erlenmeyer debe usarse unas pinzas con objeto de no alterar la temperatura del sistema con el calor de la mano.*

**Para evitar las interferencias producidas por la presencia de MnO₂ debe añadirse a la disolución de clorhídrico, liberadora del CO₂, 3 g de FeCl₂.4H₂O por cada 100 ml de dicho reactivo.*

4.2.1.3.- *Textura*

Una de las propiedades más importantes de un suelo es la distribución de tamaño de las partículas que lo constituyen (textura). Los tamaños pueden clasificarse arbitrariamente en tres tipos (a veces más) -esta clasificación varía de un país a otro, pero la más utilizada es la propuesta por el Departamento de Agricultura de USA (USDA). Debido a que las partículas del suelo tienen formas irregulares, los tamaños de las partículas se expresan mediante el diámetro esférico equivalente, que se define como el diámetro de una partícula esférica, que teniendo la misma densidad que las partículas del suelo, se deposita a la misma velocidad. Este concepto es muy acertado, ya que los procedimientos utilizados para estudiar la distribución de tamaños de las partículas del suelo, se basan generalmente en la sedimentación. Los rangos de tamaño establecidos por el USDA se resumen en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2.- Rango de tamaños de las partículas del suelo

<i>SISTEMA USDA</i>		<i>SISTEMA INTERNACIONAL</i>	
Fracción	tamaño (mm)	Fracción	tamaño (mm)
Arena muy gruesa	2.0-1.0	I: Arena gruesa	2.0-0.2
Arena gruesa	1.0-0.5		
Arena media	0.5-0.25		
Arena fina	0.25-0.10	II: Arena fina	0.2-0.02
Arena muy fina	0.10-0.05		
Limo	0.05-0.002	III: Limo	0.02-0.002
Arcilla	<0.002	IV: Arcilla	<0.002

La distribución relativa de arenas, limos y arcillas va a determinar la capacidad potencial de contaminación del suelo, pudiendo decirse que aquellos suelos en los que abundan las fracciones finas serán, potencialmente, más fáciles de contaminar que el suelo rico en arenas, al ser peor su drenaje y producirse fenómenos de interacción más intensos con los contaminantes, fundamentalmente procesos de intercambio iónico y de adsorción superficial.

Determinación de la textura en el laboratorio

Para lograr un análisis granulométrico correcto es necesario lograr la individualidad de las partículas elementales. En este sentido, hay que considerar los siguientes aspectos:

A) Preparación de la muestra

Teniendo en cuenta que los elementos con mayor influencia en las propiedades del suelo son los incluidos en la fracción fina (< 2 mm), el primer paso consiste en la destrucción de los agregados del suelo seco al aire, mediante métodos físicos (generalmente presión suave con un rodillo de madera) y la eliminación por tamizado en seco de las partículas mayores de 2mm (gravas, piedras, pedregones, etc.).

B) Destrucción de agentes cementantes

Los principales agentes cementantes del suelo son: materia orgánica, carbonatos (fundamentalmente cálcico y magnésico) y óxidos (generalmente de hierro y aluminio).

Eliminación de la materia orgánica

Debido a la existencia de organominerales complejos en el suelo, es necesario la destrucción de la materia orgánica para individualizar las partículas minerales, para ello se aplica el siguiente procedimiento:

Se colocan 10 g de muestra de suelo, secada al aire, sin partículas superiores a 2 mm. En un vaso de precipitado, se añaden 50 ml de agua destilada más unos mililitros de peróxido de hidrógeno, y se cubre el vaso de precipitado con un vidrio de reloj. Si se produce una reacción violenta se repite periódicamente el tratamiento en frío con peróxido de hidrógeno hasta que no se observe reacción espontánea de desprendimiento de gases. El vaso se calienta hasta 90° C y se añaden volúmenes de peróxido de hidrógeno, a intervalos de 45 min., hasta la total destrucción de la materia orgánica. El exceso de agua oxigenada se elimina por calentamiento adicional de 30 min.

Eliminación de carbonatos y óxidos de hierro

Los carbonatos tienden a cementar las partículas de menor tamaño. Para su destrucción se propone el empleo de ácido clorhídrico diluido, o de tampón ácido acético-acetato sódico de pH 5. No obstante, debido a la abundancia de carbonatos en la mayoría de los suelos andaluces, se considera que tiene mayor significación agronómica la evaluación de la textura sin su destrucción, ya que pueden actuar como pseudolimos (arcillas unidas por carbonatos hasta alcanzar el tamaño de limo) e incluso como pseudoarenas (limo y/o arcilla unidas por carbonatos hasta alcanzar tamaño de arena).

Si el efecto de cementación de las partículas finas del suelo hasta alcanzar el tamaño de pseudolimos o pseudoarenas se produce por la presencia de óxidos, especialmente de óxidos de hierro, estos se pueden destruir mediante tratamiento con ácido clorhídrico diluido.

Eliminación de las sales y materia mineral presentes en el suelo

Una vez eliminada la materia orgánica y los óxidos de hierro, se lava la suspensión resultante con 150ml de agua y se filtra. El lavado se repite 5 veces, secando finalmente la muestra a 105° C y pesando el residuo resultante. El peso obtenido se utilizará como base para el cálculos de las diversas fracciones granulométricas.

C) Dispersión de la muestra

Después de destruir los agentes cementantes, la muestra se dispersa utilizando para ello métodos químicos (agentes dispersantes) o mecánicos (agitación con agua, trituración, ultrasonidos etc.), aunque lo más frecuente es utilizar técnicas mixtas.

Cuando la concentración de electrolitos en el suelo es elevada (suelos salinos o alcalinos), los coloides se encuentran floculados, en este caso es necesario reducir previamente la concentración de electrolitos para lograr una dispersión efectiva, empleando sucesivas operaciones de lavado o diálisis.

Cuando el potencial electrocinético del suelo es bajo, debido a la abundancia de cationes polivalentes adsorbidos (suelos ricos en calcio o magnesio), los coloides también se encuentran floculados, resultando en este caso difícil su dispersión por una simple operación de lavado, siendo en este caso necesario sustituir los cationes polivalentes por monovalentes (sodio o litio).

Los dispersantes químicos más utilizados para esta finalidad son el hexametafosfato sódico, el tartrato sódico, el oxalato sódico, el citrato sódico, el amoníaco, el carbonato sódico, el hidroxido sódico, el pirofosfato sódico y el metafosfato sódico.

Generalmente, la muestra suele tratarse con 25 ml de hexametafosfato sódico ($(\text{NaPO}_3)_6$) al 10 % , agitando la mezcla en un agitador mecánico de 12 oscilaciones por minuto durante al menos 2h.

D) Separación de fracciones

Una vez dispersada la muestra se lava sobre un tamiz de malla 300, haciendo pasar el limo y la arcilla por el tamiz hasta un recipiente cilíndrico de alrededor de 1 L, evitando utilizar chorros de agua para lavar la muestra. Se golpeará suavemente la abrazadera del tamiz con la palma de la mano para facilitar el lavado y la mejor separación de las fracciones. El lavado continúa hasta que el volumen del líquido en el interior del cilindro sea aproximadamente de 800 ml. En el tamiz habrá quedado la arena y una cierta proporción de limo grueso.

Las partículas de arena, ya lavadas, se secan a 105° C en una cápsula evaporadora, y se coloca en un desecador hasta que esté en condiciones de tamizarse y pesar el contenido total de fracciones gruesas. A la suspensión de limo y arcilla se le añade agua hasta completar un volumen de 1 L. Agitando el sistema antes de iniciar la operación de separación del limo y la arcilla utilizando la pipeta de Robinson:

Pipeteado de las fracciones finas

En primer lugar se pipetea la fracción menor de 20 μm a una profundidad de 10 cm, considerando que el tiempo de sedimentación varía con la temperatura. A continuación se pipetea la fracción menor de 2 μm , después de un tiempo predeterminado de deposición que, por lo general, oscila entre seis y seis horas y media, variando la profundidad de acuerdo con el tiempo transcurrido y la temperatura (Tabla 4.3).

El agua presente en las fracciones separadas se elimina por evaporación a 95° C, y se seca el residuo resultante a 105° C, para su pesada final.

Tabla 4.3.-Tiempo de sedimentación para partículas de 2, 5, y 20 μm de diámetro en agua para una profundidad de 10 cm

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	TIEMPO DE SEDIMENTACIÓN					
	2 μm		5 μm		20 μm	
	horas	min	horas	min	min	seg
20	8	0	1	17	4	48
21	7	49	1	15	4	41
22	7	38	1	13	4	35
23	7	27	1	11	4	28
24	7	17	1	10	4	22
25	7	7	1	8	4	16
26	6	57	1	7	4	10
27	6	48	1	5	4	4
28	6	39	1	4	4	0
29	6	31	1	3	3	55
30	6	22	1	1	3	49
31	6	14	1	0	3	44

Tamizado de la fracción arena

Se coloca la fracción arenosa en una batería de tamices de los siguientes tamaños de paso de luz, considerados de arriba abajo: 1000, 500, 250, 177, 105, y 47 mm, y se procede a su tamizado.

Colocar la fracción retenida por cada tamiz en una cápsula tarada, empezando por el tamiz más alto. Pesar la cápsula e ir acumulando los pesos sucesivos después de cada adición, incluyendo el peso del limo residual que haya caído sobre la batea inferior, ya que este peso es parte de la fracción limosa gruesa. Comparar el peso acumulado de todas las fracciones con el peso total de las fracciones gruesas previamente determinado.

4.2.1.4.- *Determinación del contenido de materia orgánica*

En análisis de rutina la materia orgánica se determina mediante un método rápido, volumétrico, basado en el empleo de un exceso de agente oxidante.

El oxidante suele ser dicromato potásico. Si se emplea calor para realizar la oxidación es posible que parte del carbono elemental presente en la muestra es oxidado. Por ello suele emplearse una variante metodológica, conocida como método de Walkley Black, que sólo determina la materia orgánica activa, que tiene un mayor significado agrícola y medioambiental.

Procedimiento:

En un matraz erlenmeyer de 500 ml se introduce 1 g de suelo bien triturado, se añade 10 ml de dicromato potásico 0.5 M y 20 ml de ácido sulfúrico concentrado conteniendo 25 g de Ag_2SO_4 por litro. La mezcla de reacción se agita suavemente para evitar que el suelo quede adherido a las paredes del matraz y se deja en reposo 30 min. Simultáneamente se prepara un blanco con los mismos reactivos pero exento de muestra. Muestra y blanco se diluyen con 200 ml de agua y se añaden 10 ml de ácido fosfórico, 0.2 g de fluoruro sódico y 1 ml de difenilamina (disolver 0.5 g de la sal en 20 ml de agua y añadir 100 ml de ácido sulfúrico, agitando hasta disolución completa). Finalmente, se valora hasta color verde con sulfato ferroso amónico 0.25 M

La cantidad de carbono presente en la muestra puede calcularse mediante la expresión:

$$\% \text{carbono} = 3.89 \left(1 - \frac{ml}{B} \right)$$

siendo :

ml = ml gastados en la valoración de la muestra

B = ml gastados en la valoración del blanco

Si se quiere cuantificar la cantidad de *materia orgánica total*, se utiliza la siguiente expresión:

$$\% M.O. = 6.7 \left(1 - \frac{ml}{B} \right)$$

La adición de sulfato de plata al ácido elimina la posible interferencia originada por los cloruros.

En suelos ácidos con abundancia de óxidos de manganeso se añaden 2 ml de ácido fosfórico, 5 ml de agua, 1 ml de difenilamina y 5 ml de sulfato ferroso amónico. Transcurridos 10 min, se valora el exceso de sulfato ferroso con dicromato. La diferencia entre la cantidad de sulfato ferroso añadida y la encontrada después del contacto con el suelo es debida a la oxidación del hierro por los óxidos de manganeso. Ahora se puede determinar de nuevo el carbono pero añadiendo antes la cantidad determinada de sulfato ferroso amónico conjuntamente con 10 ml de ácido fosfórico. Se deja reposar 10 min y se realiza la valoración como se indicó previamente.

4.2.1.5.- *Determinación del contenido de óxidos de hierro libre*

En los procesos de diferenciación de los horizontes del suelo desempeña un papel preponderante la movilización y depósito de los óxidos de diversos elementos, especialmente los de hierro, siendo a veces de gran valor el poder establecer las proporciones relativas de los mismos en los diversos horizontes.

Todos los métodos de extracción se fundan en complejar estos óxidos con diversos reactivos (oxalatos, ditionito, etc), que los separa del suelo sin atacar los otros minerales existentes en el mismo. Uno de los procedimientos más extendidos es el de Holgrem (1967), basado en el empleo de una disolución ditionito-citrato sódico como agente extractante para separa el hierro libre. De esta forma se extraen los óxidos cristalinos de hierro, así como las formas inorgánicas no cristalinas de este elemento y el hierro complejado por sustancias orgánicas.

Procedimiento:

Introducir 2 g de suelo (con tamaño de partícula < 2mm) en un recipiente de polietileno de 250 ml y añadir 2 g de ditionito sódico y 20 g de citrato sódico, diluyendo con agua hasta 100 ml. Agitar en un volteador durante 16 h y filtrar. El extracto se recoge en un matraz aforado de 250 ml en el que se enrasa con agua destilada.

En la disolución resultante se evalúa el contenido de hierro colorimétricamente.

Determinación colorimétrica del hierro

Se lleva a cabo por su reacción con la o-fenantrolina en soluciones de pH de 2 a 6 , en las que forma un complejo rojo estable. La reacción se produce con

el hierro en forma ferrosa, por lo que es necesario la reducción cuantitativa del elemento, que se lleva a cabo con hidroquinona en presencia de citrato.

Preparación de los reactivos

Hidroquinona: al 1% en agua (debe prepararse diariamente)

Citrato sódico: se disuelvan 250 g de la sal en agua y se lleva a 1 L

o-fenantrolina: se disuelvan 0.5 g de la sal monohidratada en agua destilada en caliente. Se enfría y se lleva a 100 ml con agua destilada.

Hidróxido amónico: Mezclar volúmenes iguales de amoníaco concentrado y agua
Disolución patrón de hierro de 100 ppm: Disolver 100 mg de hierro metal en 20 ml de HCl 0.6 M y diluir a 1 L con agua destilada. A partir de esta disolución se obtienen disoluciones de 10 ppm.

Procedimiento

En matraces de 50 ml se colocan 10 ml de extracto conteniendo hierro y se desarrolla el color con 1.0 ml de disolución de o-fenantrolina, 1.0 ml de disolución de hidroquinona, 5 ml de citrato y suficiente cantidad de hidróxido amónico 1:1 para obtener un pH 3.5-4.0. Los reactivos deben añadirse en este orden y se debe tener cuidado de evitar altas concentraciones locales de hidróxido amónico que originaría la oxidación de la hidroquinona (por encima de pH 6

Curva de calibrado

En matraces aforados de 50 ml se transfieren volúmenes de 2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 12.5 y 15.0 ml de una disolución de 10 ppm de hierro, aplicándole el procedimiento descrito previamente.

4.2.2.- Determinación de elementos traza

4.2.2.1.- Generalidades

Las normativas y métodos de referencia de carácter nacional o regional para el análisis de metales pesados no son frecuentes y sólo existen algunas metodologías establecidas internacionalmente (EPA 1986, ISO/CD 11466) para caracterizar la presencia de metales pesados en suelos y muestras sólidas de zonas contaminadas. Los métodos analíticos aplicados a suelos contaminados suelen basarse en los procedimientos recomendados para aguas, aguas residuales, lodos residuales, sedimentos y suelos agrícolas. Los análisis químicos de muestras de suelos pueden ser difíciles debido a las interferencias originadas por la compleja matriz del mismo.

El objetivo de esta normativa es definir métodos analíticos preferentes para arsénico, cadmio, cromo, cobre, plomo, mercurio, níquel, cinc, selenio, cobalto, estaño, manganeso, molibdeno y talio, en muestras de suelos, especificando los rangos de concentraciones para las que dichas metodologías son aplicables.

Los métodos se han escrito con suficiente detalle para asegurar la obtención de resultados comparables y correctos en los laboratorios que se dediquen al análisis de suelos. Sin embargo, la normativa no incluye una descripción detallada del trabajo usual que se desarrolla en los laboratorios para la realización de estos análisis.

Los métodos se han pensado para que sean fáciles de aplicar y relativamente rápidos, con el objeto de que puedan desarrollarse en laboratorios con equipamiento normal.

4.2.2.2.- Preparación de la muestra para el análisis

Casi todos los métodos para la determinación final de un elemento, especialmente los métodos de rutina, requieren la digestión de la muestra. La elección de una técnica de digestión debe tener en cuenta el objetivo de la determinación final, pudiendo, a veces, utilizarse procedimientos incompletos de digestión, que precisan menos tiempo y esfuerzo, con resultados aceptables para algunos propósitos. Estos procedimientos no liberan metales pesados fuertemente unidos a los minerales y que por tanto no son biodisponibles (Langston, 1994).

El análisis elemental total suele practicarse sobre la fracción fina del sedimento (< 2 mm), aunque a veces se utilizan otras fracciones granulométricas.

Numerosos estudios medioambientales utilizan datos sobre la presencia total de elementos en suelos o sedimentos, aunque es frecuente utilizar esta información en conjunción con otros análisis realizados sobre extractos resultantes de disoluciones más selectivas (citrato, ditionito u oxalato amónico) para conocer el impacto ambiental potencial de los suelos contaminados (Holmgren *et al*, 1992). Cualquier método de disolución debe conjugar el poder solubilizante del HF para los minerales de la arcilla (Soil Survey Laboratory Staff, 1992) con la capacidad de ataque del HNO₃, HClO₄, y/o HCl (Sawhney & Stilwell, 1994) para los constituyentes orgánicos de los suelos. Por otro lado, si se considera el hecho comprobado de la disolución incompleta de algunos tipos de arcilla por la acción del HF, se concluye sobre la necesidad de la acción conjunta de varios ácidos (HF, HNO₃, HCl) para la solubilización completa de una muestra de suelo.

Los procedimientos convencionales de ataque basados en el empleo de HF-HClO₄ en crisol de platino (Lim & Jackson, 1982), requieren numerosas horas de trabajo e implican, generalmente, numerosas pérdidas. Por ello diversos autores han estudiado el empleo de otros dispositivos (reactores cerrados de Teflon) para el ataque de las muestras. Así Wilson (Wilson *et al*, 1997) afirma que las mayores recuperaciones en la extracción total de los diversos elementos presentes en un suelo se logra mediante un ataque con HF y agua regia (1:3 HNO₃:HCl) en bomba de Teflon en estufa u otros dispositivos de aporte de calor. No obstante, otros autores (Kirchner *et al*, 1988) afirman que la elección del reactivo ácido utilizado en el ataque de la muestra depende de la técnica empleada para la determinación final de los elementos presentes en la muestra, así se aconseja el agua regia si es preciso emplear la absorción atómica con cámara de grafito, sin embargo, para trabajar con llama es preferible el empleo de ácido nítrico.

Más recientemente se ha propuesto el uso de dispositivos de microondas con objeto de reducir el tiempo de ataque de la muestra e incrementar la recuperación de la extracción (USEPA, 1990; Stilweel, 1993; Krishnamurti *et al*, 1994). Las digestiones inducidas por microondas tienen otras ventajas adicionales como la reducción de las pérdidas, el empleo de cantidades inferiores de reactivos (Nieuwenhuize *et al*, 1991) y un mayor control de las condiciones experimentales, que otros dispositivos de calentamiento tradicionales (Kalra *et al*, 1989), lo que permite una mayor reproducibilidad de las experiencias. Generalmente, puede digerirse satisfactoriamente un suelo en sistema de microondas empleando HNO₃ como reactivo extractante y este procedimiento ha sido propuesto por la EPA en 1990. No obstante Xiang & Veneman (1998) han comprobado que puede lograrse un método más general de ataque, aplicable a muestras con contenidos elevados de materia orgánica o manganeso con la

adición de H_2O_2 al HNO_3 , ya que el H_2O_2 contribuye a la oxidación completa de la materia orgánica y por tanto a la solubilización de los metales unidos a ella.

4.2.2.2.1.- Procedimientos de digestión

Ataque en estufa

HF+Agua regia

Una muestra de suelo de 100 mg se introduce en reactor de Teflon y se le añaden 5 ml de HF y 1 ml de agua regia (1:3 HNO_3 :HCl), el reactor se cierra herméticamente y se calienta en estufa a $110^\circ C$ durante 5 h. Después de completar el ataque, el reactor se abre y se añaden 2.5 g de H_3BO_3 , transfiriéndose la mezcla a un matraz aforado de 100 ml que se enrasa con agua destilada.

Ataque en dispositivos de microondas

HNO_3

250 mg de suelo rico en materia orgánica o 500 mg en caso de suelos constituidos fundamentalmente por componentes minerales, se tratan en un reactor de Teflon PFA de 120 ml con 10 ml de HNO_3 concentrado. Se introduce el reactor en un sistema de microondas cuya potencia se ajusta a 950 W, se espera hasta que el sistema alcanza una temperatura de $180^\circ C$ la cual se mantiene durante 10 min. Una vez completado el ataque, el reactor se enfría y el extracto resultante se filtra a través de papel Whatman n° 42, recogiendo el filtrado en matraces aforados de 50 ml (lavados previamente con HNO_3 al 5%). El reactor se lava tres veces con agua destilada, transvasando los líquidos de lavado al matraz a través del filtro. Finalmente, el matraz se enrasa con agua destilada.

$HNO_3+H_2O_2$

Se lleva a cabo un ataque con HNO_3 análogo al descrito en el apartado anterior, añadiendo entonces 2 ml de H_2O_2 y repitiendo el mismo programa de tratamiento descrito previamente. La filtración y dilución del extracto resultante se lleva a cabo de forma análoga al tratamiento con HNO_3 .

Ataque en autoclave

Se pesa aproximadamente 1 g con una exactitud de 0.001 g de la muestra de laboratorio seca (fracción < 2 mm) en un reactor de vidrio Pyrex de 100 ml con cierre roscado de polipropileno. El reactor y el cierre deben resistir una temperatura de 120°C y presiones de 200 kPa. Añadir 20 ml de ácido nítrico (1:1) y calentar la mezcla en un autoclave a 120 °C (200 kPa) durante 30 min. Dejar enfriar, filtrar y transferir la disolución a un matraz aforado de 100 ml diluyendo con agua destilada hasta el enrase. La disolución obtenida se transfiere a un frasco de plástico para su conservación y análisis. El extracto resultante está preparado para la determinación de los metales. Preparar disoluciones blanco siguiendo el mismo procedimiento con los reactivos empleados.

Alternativamente, las muestras pueden tratarse en bombas de teflon (PTFE), añadiendo el mismo volumen de ácido nítrico y calentando los reactores en un horno de microondas (Littlejohn *et al*, 1991; Nieuwenhuize *et al*, 1991).

Es necesario extraer dos alícuotas de cada muestra de suelo y preparar los blancos correspondientes.

Estos procedimientos se utilizan cuando el contenido de materia orgánica en la muestra de suelo es inferior al 50%. Para muestras con altos contenidos de materia orgánica, es necesario ampliar la digestión con ácido nítrico a varias horas o tratar la muestra durante la noche con este ácido antes de llevar a cabo la etapa de calentamiento.

Reactivos

Los reactivos utilizados deben reunir los requerimientos de pureza que precisen los posteriores análisis. Al menos es necesario emplear reactivos de grado analítico. El agua debe ser doblemente destilada o de pureza similar. La pureza de este reactivo debe comprobarse llevándose a cabo ensayos en blanco.

Lavado del material de vidrio

Antes de su uso, todo el material de vidrio debe lavarse cuidadosamente con ácido nítrico al 10% y enjuagarse varias veces con agua doblemente destilada o purificada por intercambio iónico.

4.2.2.3.- *Métodos instrumentales*

Las técnicas analíticas para el análisis de metales pesados en muestras de suelo son muy diversas y su elección depende del rango de concentración en que se encuentra el metal en la muestra y del tipo de metal analizado.

Las técnicas usuales son las siguientes:

- a. Espectrometría de absorción atómica de llama (AAS)
- b. Espectrometría de absorción atómica con atomización electrotrémica (GFAAS)
- c. Espectrometría de absorción atómica con generación de hidruros (HGAAS)
- d. Espectrometría de absorción atómica con técnica de vapor frío (CVAAS)
- e. Espectrometría de fluorescencia atómica (AFS)
- f. Espectrometría de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES)
- g. Espectrometría de plasma acoplado inductivamente con detector de masas (ICP-MS)
- h. Espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRF)

4.2.2.3.1.- *Criterios para la elección del método*

Los métodos a,b,f,g y h pueden usarse prácticamente para todos los elementos/metales pesados; d y e están diseñados para la determinación de Hg; finalmente, c y e resulta especialmente útil para elementos/metales pesados formadores de hidruros, como As, Se, Sb, y Sn.

La elección de un método para un elemento concreto depende de la cantidad o concentración que se espere encontrar de dicho elemento en la muestra, siendo con frecuencia necesario disponer de varios métodos para evaluar la presencia todos los elementos presentes en una muestra.

Las técnicas analíticas multielementales y automatizadas resultan particularmente útiles al ser generadoras de grandes series de datos con una inversión mínima de esfuerzo y tiempo. La espectrometría de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) es una de las que presentan mayores ventajas en este sentido, al poseer un gran potencial en el análisis multielemental, con una respuesta lineal amplia y un efecto matriz muy limitado.

La espectrometría de plasma acoplado inductivamente con detección de masas (ICP-MS) es enormemente valiosa para la detección multielemental simultánea de elementos en rangos de concentración muy bajos, pero precisa de operarios con mayor adiestramiento y experiencia que el ICP-AES y la GFAAS.

La espectrometría de fluorescencia de rayos X es una técnica analítica multielemental, no destructiva y automatizable, que permite una evaluación rápida de los suelos contaminados, siendo posible disponer de instrumentos portátiles para efectuar análisis de campo.

En la Tabla 4.4 se muestran las concentraciones óptimas de metales que pueden determinarse para cada método referidas a una disolución de muestra digerida cuya concentración se expresa en mg/l. Asimismo, se resume las concentraciones que pueden determinarse en la muestra misma (expresadas en mg/kg), suponiendo que se parte de 1 g de suelo que se digiere y diluye hasta 100 ml. Lógicamente, las muestras pueden situarse en el rango de concentraciones que permite la técnica mediante operaciones de concentración o dilución, aunque estas manipulaciones suelen constituir fuentes adicionales de error.

Tabla 4.4.- Intervalo idóneo de concentración para cada técnica analítica

Técnica	Intervalo de concentración aproximada expresada como mg/l y (mg/kg)				
	>10 (>1000)	1-10 (100-1000)	0.1-1 (10-100)	0.01-0.1 (1-10)	<0.01 (<1)
AAS (llama)	+	+	+	+/-	-
AAS (electrotérmica)	-	-	+/-	+	+
AAS (hidruros)	-	-	-	+	+
AAS (vapor frío)	-	-	-	+	+
AFS	-	-	-	+	+
ICP-EAS	+	+	+	+/-	-
ICP-MS	-(+)	-(+)	+	+	+
FRX	+	+	+	+/-	-

+ = aplicable

(+) = aplicable al seleccionar en el aparato un modo de detección alternativo

+/- = detección posible/sólo aplicable en algunos casos

- = no aplicable

4.2.2.3.2.- Métodos basados en la absorción atómica

Una vez que hemos disuelto la muestra y tenemos los metales en disolución estos pueden determinarse por espectroscopía de absorción atómica. Los límites de detección de la técnica, así como su sensibilidad y rangos óptimos de determinación de los metales varían con el tipo de matriz de la muestra e incluso con el instrumento.

Las técnicas de determinación basadas en la absorción atómica fundamentan sus análisis en el empleo de elementos simples, estando la muestra, teóricamente, completamente atomizada y relativamente libre de interferencias interelementales. No obstante si pueden producirse interferencias químicas originadas por atomizaciones incompletas en la llama. Para aumentar la sensibilidad de los análisis por este tipo de interferencias pueden emplearse agentes complejantes o separar el metal que se analiza del material interferente. La presencia de sólidos disueltos en la muestra puede provocar interferencias como consecuencia de la dispersión de la radiación. La forma de evitar esta interferencia es utilizar una corrección de fondo.

También se producen *interferencias químicas* cuando la temperatura de la llama es suficientemente alta como para producir la liberación de un electrón de los átomos neutros, formándose un ión positivamente cargado. Este tipo de interferencia puede controlarse por la adición, tanto a los patrones como a las muestras disueltas, de un gran exceso de un elemento fácilmente ionizable como K, Na, Li, o Cs.

Las *interferencias espectrales* se presentan cuando un elemento que acompaña al elemento que se analiza absorbe dentro de la línea de absorción espectral del mismo. Ello trae como consecuencia una absorción anormalmente alta debido a la contribución del elemento interferente.

La *generación de hidruros* en AAS evita los problemas de las interferencias por separación del analito de la matriz antes del análisis. No obstante pueden también presentarse interferencias en los siguientes casos: 1) metales fácilmente reducibles (Cu, Ag, Hg); 2) alta concentración de metales de transición (> 200 mg/L); 3) presencia de agentes oxidantes como los óxidos de nitrógeno formados durante la digestión de la muestra.

La *AAS con vapor frío* utiliza la reducción química para reducir al mercurio selectivamente. Cuando el mercurio forma uniones complejas puede no liberarse durante el proceso de reducción (por ejemplo, si el elemento de encuentra como metilmercurio), siendo necesario en estos casos llevar a cabo un pretratamiento previo para poder determinar el elemento). La técnica de vapor

frío puede estar también sujeta a la interferencia de compuestos orgánicos volátiles, del cloro y de los compuestos de azufre.

En la técnica de AAS con homo, las interferencias químicas constituyen el problema más importante. En general, estas interferencias pueden eliminarse utilizando disoluciones de calibración cuya composición sea lo más similar posible a la composición de la muestra. Cuando la composición de la muestra cambia considerablemente de unos casos a otros, o los efectos de la matriz son muy complejos debe utilizarse el método de calibración de adiciones estándar. Otra alternativa para reducir las interferencias de la matriz dentro de esta metodología, e incrementar la sensibilidad, es emplear hornos con plataformas de L'vov. Asimismo, es frecuente emplear modificadores de matriz para que los problemas de interferencias se reduzcan.

En las Tablas 4.5 a 4.7 se recogen las características más usuales en cuanto a longitud de onda de medida, sensibilidad, interferencias, condiciones instrumentales de trabajo etc, de las determinaciones de los diversos elementos mediante espectroscopía de absorción atómica.

Tabla 4.5.- Características instrumentales de las determinaciones por espectroscopía de absorción atómica de llama

Elemento		AAS-llama				interferencias - observaciones
		llama	long. onda (nm)	rendija (nm)	conc. óptima (µg/ml)	
<i>Absorción molecular:</i>						
- llama y especies en disolución						
- corrección del fondo con lampara de D2						
As	Óxido nítrico - acetileno (estequimétrica)	193.7	1.0	30 - 190	0.64	La llama aire-acetileno tiene una elevada sensibilidad pero origina mayores interferencias espectrales que la de óxido nítrico-acetileno
		197.2	1.0	40 - 200	0.88	
		189.0	1.0	70 - 300	1.3	
<i>Para determinar As en niveles de ultratrazo se recomienda la técnica de generación de hidruros (Tabla 4.7)</i>						
Cd	Aire - acetileno (oxidante)	228.8	0.5	0.2 - 1.8	0.009	<i>Dados los niveles usualmente bajos de Cd en muestras de suelos concentraciones se recomienda emplear la técnica de cámara de grafito (Tabla 5)</i>
		326.1	0.5	180 - 800	4.0	
Co	Aire - acetileno (oxidante)	240.7	0.2	2.5 - 9	0.05	<i>Se recomienda emplear la cámara de grafito para la determinación de microcantidades de este elemento en muestras de suelos (Tabla 4.6)</i>
		304.4	0.2	45 - 180	1.0	
Cr	Aire - acetileno (muy reductora)	357.9	0.2	2 - 15	0.05	Fe, Co, Ni, Ba, Al, Na - llama óxido nítrico-acetileno Cr(III) y Cr(VI) originan respuestas diferentes: * llevar al mismo estado de oxidación <i>Para lograr mayor sensibilidad y precisión se recomienda el empleo de llama óxido nítrico-acetileno o cámara de grafito (Tabla 4.6)</i>
		359.3	0.2	4 - 20	0.09	
		360.5	0.2	5 - 30	0.10	
		425.4	0.2	7 - 40	0.17	
		428.9	0.2	15 - 60	0.35	
Cu	aire - acetileno (oxidante)	324.7	0.5	1 - 5	0.025	<i>Se recomienda el uso de la cámara de grafito para la determinación de microcantidades de este elemento en muestras de suelos (Tabla 4.6)</i>
		327.4	0.5	2.5 - 10	0.050	
		217.9	0.2	7.5 - 30	0.16	
		222.6	1.0	45 - 180	1.0	
		249.2	0.5	180 - 730	4.0	
244.2	1.0	400 - 1700	9.0			

Tabla 4.5 (continuación)

	llama	long. onda (nm)	rendija (nm)	conc. óptima (µg/ml)	sensibilidad (µg/ml)	interferencias - observaciones
Hg	Aire - acetileno (oxidante)	253.7	0.5	73 - 290	1.6	Hg(I) y Hg(II) originan respuestas diferentes. Debe añadirse SnCl ₂ a las muestras y patrones para obtener respuestas reproducibles <i>El Hg se encuentra en los suelos en niveles de trazas por lo que se recomienda su determinación mediante la técnica de vapor frío (Tabla 4.7)</i>
		313.3	0.2	5 - 20	0.11	
Mo	Óxido nitroso - acetileno	317.0	0.2	8 - 30	0.17	Añadir 1000 µg/l de Al que actúa como agente liberador del Mo
		319.4	0.2	10 - 42	0.23	
		320.9	0.2	90 - 360	2.0	
		232.0	0.2	1.8 - 8	0.04	
Ni	Aire - acetileno (oxidante)	341.5	0.2	6 - 25	0.12	En análisis de rutina se recomienda utilizar las líneas a 341.5 nm y 352.4 <i>Para microcantidades de este elemento se recomienda el uso de la cámara de grafito (Tabla 4.6)</i>
		352.4	0.5	6 - 28	0.14	
		351.5	0.5	20 - 80	0.4	
		217.0	1.0	2.5 - 20	0.06	
Pb	Aire - acetileno (oxidante)	283.3	0.5	4.0 - 50	0.16	Se recomienda la línea a 283.3 para análisis de rutina Para microcantidades de este elemento se recomienda el uso de la cámara de grafito (Tabla 4.6)
		261.4	0.5	100 - 460	2.5	
		196.0	1.0	45 - 185	1.0	
Se	Óxido nitroso - acetileno	204.0	0.5	140 - 550	3.0	Se presentan interferencia espectrales originadas por especies moleculares que se corrigen usando la lámpara de D ₂ <i>El Se se encuentra en los suelos en niveles de traza por lo que se recomienda su determinación con cámara de grafito (Tabla 4.6)</i>
		206.3	0.5	590 - 2400	13.0	
		207.5	0.5	2100 - 8200	45.0	
	llama	long. onda (nm)	rendija (nm)	conc. óptima (µg/ml)	sensibilidad (µg/ml)	interferencias - observaciones
Sn	Óxido nitroso - acetileno	235.5	0.5	35 - 135	0.72	<i>Se recomienda el empleo de la cámara de grafito (Tabla 4.6)</i>
		286.3	0.5	45 - 170	0.93	
		224.6	0.2	70 - 100	1.45	
		233.5	0.5	200 - 700	3.67	
		266.1	0.5	980 - 3900	21.60	

Tabla 4.5 (continuación)

	llama	long. onda (nm)	rendija (nm)	conc. óptima ($\mu\text{g/ml}$)	sensibilidad ($\mu\text{g/ml}$)	interferencias - observaciones
Tl	Aire - acetileno (oxidante)	276.8	0.5	16 - 65	0.35	Las interferencias por ionización se reducen añadiendo KCl o KNO_3 en concentración final de 2000 $\mu\text{g/ml}$ como supresor de la ionización
		377.6	0.5	50 - 200	1.1	
		237.9	0.5	110 - 450	2.4	
		258.0	0.5	400 - 1600	8.8	
Zn	Aire - acetileno (oxidante)	213.9	0.5	0.4 - 1.5	0.008	Las interferencias espectrales originadas por especies moleculares en la llama se eliminan empleando corrección de fondo con lámpara de D_2
		307.6	0.5	3000 - 12000	66	

Tabla 4.6.- Características instrumentales de las determinaciones por espectroscopía de absorción atómica con cámara de grafito

Elemento	GFAAS					Interferencias - observaciones
	Long. de onda (nm)	Temperatura de pretratamiento (en medio HNO ₃) (° C)	Temperatura de atomización (° C)	Sensibilidad* - Ar (ng/ml)	Nivel típico de respuesta** (ng/ml)	
						Modificadores de matriz:
Cd	228.8	300	1800	0.013	1.0	* H ₃ PO ₄ * (NH ₄) ₂ H ₂ PO ₄
Co	240.7	800	2300	0.2	15	
Cu	324.7	800	2300	0.13	10	
Cr	357.9	1100	2500	0.08	5.5	Es necesaria una etapa de limpieza tras la medida para eliminar los problemas de memoria en el homo
Mo	313.3	1200	2700	0.4	30	Es necesaria una etapa de limpieza tras la medida para eliminar los problemas de memoria en el homo
Ni	232.0	900	2400	0.25	20	
Pb	283.3	400	2000	0.28	20	Se emplean varios modificadores de matriz como AEDT, ácido fosfórico, fosfato amónico, ácido ascórbico y ácido tartárico
Se		700	2400	1.0	20	Como modificador de matriz se utiliza el nitrato de níquel en concentraciones de 0.05 a 0.1 %
Sn	235.5	800	2500	1.1	75	Como modificador de matriz se utiliza diamonio hidrogen citrato al 1%. Otros modificadores son el AEDT , NH ₄ H ₂ PO ₄ y (NH ₄) ₂ HPO ₄
Tl	276.8	400	2200	1.0	70	Como modificador se utiliza H ₂ SO ₄ al 1%

* Concentración de un elemento que origina un pico de 0.0044 unidades de absorbancia

** Concentración de un elemento que origina aproximadamente 0.3 unidades de absorbancia para una inyección de 20 µl de muestra

Tabla 4.7.- Características instrumentales de las determinaciones por espectroscopía de absorción atómica con generación de hidruros y vapor frío

	long. onda (nm)	rendija (nm)	atomización	reductor	volumen de muestra (ml)	sensibilidad (ng que origina una absorbancia del 1%)	interferencias - observaciones
As	193.7	0.7	calentamiento del tubo en T con llama aire-acetileno	NaBH ₄ al 3% en NaOH al 1%	10 a 50	0.95	
Hg	253.6	0.7	no se precisa	NaBH ₄ al 3% en NaOH al 1%	10 a 50	4.68	

2.2.3.3.- Espectroscopía de emisión de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES)

Esta técnica tiene también carácter destructivo y precisa de la disolución de la muestra. El método mide la radiación que los diversos elementos presentes en la muestra emiten mediante espectrometría óptica. Las muestras se nebulizan y el aerosol resultante se introduce en la antorcha de plasma. La elevada energía del plasma provoca el espectro de línea característico de cada elemento. El conjunto de líneas procedente de la antorcha se dispersa con una red de difracción y las intensidades de las diversas líneas se monitorizan con tubos fotomultiplicadores.

Las longitudes de onda de medida recomendadas para los diversos elementos (Tabla 4.8) pueden sustituirse por otras si ello representa una mejora de la selectividad. Los límites de detección, sensibilidad y rangos óptimos de concentración de los metales varían con las matrices y el tipo de espectrómetro. En la Tabla 4.9 se recogen los valores medios de algunas de estas magnitudes.

Interferencias

La principal desventaja de la técnica ICP-AES es la posibilidad de solapamiento espectral y la influencia de la radiación de fondo de otros elementos y del propio gas plasmógeno. Aunque la mayoría de los instrumentos de ICP utilizan una óptica de alta resolución y corrección de fondo para minimizar estas interferencias, los análisis de trazas de metales en presencia de un gran exceso de un determinado metal reviste dificultades.

Las *interferencias espectrales* son originadas por: 1) solapamiento de una línea espectral de otro elemento; 2) solapamiento con un espectro molecular; 3) señal de fondo originada por la recombinación de iones y electrones del gas plasmógeno; 4) luz dispersa de las líneas de emisión de elementos presentes a elevadas concentraciones. El solapamiento espectral puede compensarse por corrección de los datos dudosos con un programa de filtrado de señales después de monitorizar y medir el elemento interferente. En algunos casos puede elegirse otra longitud de onda para la medida. La contribución de la señal de fondo y la radiación dispersa puede compensarse utilizando una corrección de fondo adyacente a la línea del analito. Las interferencias espectrales potenciales para determinadas longitudes de onda se muestran en la Tabla 4.8.

Interferencias espectrales hipotéticas pueden investigarse comparando los espectros de analitos puros con espectros típicos del mismo analito en diversas matrices.

Algunos problemas de interferencias pueden resolverse empleando patrones internos o, alternativamente, la técnica de adiciones estándar.

Las *interferencias físicas* son efectos asociados con la nebulización de la muestra y los procesos de transporte. Los cambios de viscosidad y de tensión superficial pueden provocar inexactitudes importantes, especialmente en muestras que contengan elevadas concentraciones de sólidos disueltos o de ácidos. Si se producen interferencias físicas estas deben reducirse por dilución de la muestra, utilizando una bomba peristáltica, o empleando un patrón interno o mediante adiciones estándar.

Las *interferencias químicas* comprenden la formación de compuestos moleculares y los efectos de la ionización del soluto. Las interferencias químicas dependen en gran medida del tipo de matriz y del elemento que se analice. Normalmente, estas interferencias químicas son pequeñas al emplear la técnica de emisión de plasma.

Tabla 4.8.- Longitudes de onda recomendadas e interferencias espectrales en ICP-AES

Elemento	Longitud de onda (nm)	Interferencia
Arsénico	193.696	Al, Cr, V
Cadmio	226.502	Fe, Ni
Cromo	267.716	Mn, V
Cobre	324.754	Tl, V
Plomo	220.353	Al
Níquel	231.604	
Zinc	213.856	Cu, Ni
Mercurio	194.16	

4.2.2.3.4.- Espectroscopía de plasma acoplado inductivamente con detector de masas (ICP-MS)

El desarrollo de ICP-MS, que acopla un dispositivo ICP con un espectrómetro de masas de tipo cuadrupolo, combina la capacidad multielemental del ICP con la sensibilidad del espectrómetro de masas. El sistema ICP-MS separa los iones de acuerdo con sus relaciones masa/carga. En el sistema ICP-MS los límites de detección están en el rango 0.02 a 0.1 ng/ml, lo que representa hasta dos órdenes de magnitud respecto al dispositivo ICP-AES. Además, prácticamente todos los elementos pueden determinarse y los límites de detección no difieren de unos elementos a otros.

Interferencias

Los límites de detección de algunos elementos ligeros son superiores a los de los elementos pesados lo cual se debe a la presencia de interferencias de iones poliatómicos tales como As ($^{75}\text{As}^+$ con $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$).

Las interferencias originadas por cambios en la composición de la matriz pueden proceder de cambios en la nebulización, en la ionización del plasma, y en la energía de los iones. Los efectos sobre la nebulización pueden minimizarse optimizando el flujo gas aerosol.

Las interferencias espectrales isobáricas son causadas por isótopos de elementos con el mismo número de masa. Estas interferencias isobáricas pueden corregirse con un software adecuado. Las interferencias espectrales se originan por la presencia de especies iónicas doblemente cargadas e iones poliatómicos procedentes de las especies de argón, óxidos de los analitos, etc, dependiendo del flujo de aerosol y de la potencia de radiofrecuencia. Las concentraciones de las especies interferentes cambian con la localización de la muestra en el plasma.

4.2.2.3.5.- Espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX)

Esta técnica es una de las más ampliamente utilizadas en los métodos instrumentales de rutina para análisis de rocas y constituye una buena técnica en el análisis de suelos. Casi todos los elementos desde el boro al uranio, cuyas concentraciones se encuentran entre la ppm y el 100 % de riqueza, pueden medirse en la misma muestra. Las muestras se preparan en forma de comprimidos a partir del material pulverizado o en forma de discos fundidos. Para un análisis rápido, la muestra homogeneizada puede medirse directamente. Las muestras se excitan con radiación X emitiendo los átomos presentes rayos-X (fluorescencia) de energía característica para cada elemento.

Interferencias

Uno de los problemas más serios para el análisis por fluorescencia de rayos-X es la influencia de la concentración de los diversos elementos presentes en las muestras sobre la intensidad de una determinada línea de fluorescencia. Estas interferencias se denominan efecto matriz, inter-elementales o más específicamente efectos de absorción-reforzamiento. Existen procedimientos matemáticos adecuados para tener en cuenta estos efectos.

4.2.2.4.- *Requerimientos analíticos en el estudio de los suelos*

Antes de iniciar cualquier estudio sobre la contaminación de un suelo, es importante establecer los objetivos del trabajo a realizar, desde una perspectiva analítica, definiendo claramente la precisión y límite de detección requeridos.

Un estudio detallado del nivel y la extensión de la contaminación de un suelo requiere la realización de análisis específicos que sean capaces de establecer los valores límites de los contaminantes presentes. La Tabla 4.9 proporciona los límites de detección para las diferentes técnicas analíticas comentadas. Estos límites de detección deben entenderse sólo como una guía, pudiendo variar de un tipo de suelo a otro. Los límites de detección pueden también variar con el modelo y el tipo específico de instrumento. Si la calidad de un suelo se mide sobre la base de los valores límites de contaminación, el método analítico debe poseer un límite de detección que sea la décima parte de los valores límites de contaminación del suelo.

A veces puede ser suficiente establecer si un contaminante está o no presente (métodos rápidos de evaluación de la contaminación). Para esta finalidad la fluorescencia de rayos X puede constituir una buena técnica de diagnóstico.

Tabla 4.9.- Límites de detección de las diversas técnicas atómicas ($\mu\text{g/l}$)

Elemento	AAS- llama	AAS electrotérmico	AAS generación hidruros	ICP-AES	ICP-MS
Arsénico	--	0.5	0.03	30	0.006
Cadmio	9	0.013	--	1.5	0.003
Cromo	50	0.08	--	3	0.02
Cobalto	50	0.2	--	3	0.0009
Cobre	25	0.13	--	1.5	0.003
Mercurio	--	1.5	0.009	30	0.004
Molibdeno	110	0.4	--	7.5	0.003
Níquel	40	0.25	--	6	0.005
Plomo	60	0.28	--	30	0.001
Selenio	--	1.0	0.03	90	0.06
Estaño	--	0.5	--	60	0.002
Talio	350	1.0	--	60	0.0005
Zinc	8	0.1	--	1.5	0.003

4.2.3.- Evaluación de la movilidad de los elementos presentes en los suelos

4.2.3.1.- Procedimientos más utilizados

Para cuantificar la movilidad potencial de los elementos presentes en los suelos, se pueden utilizar métodos químicos. Pudiendo distinguirse dos grandes tendencias:

- a) Métodos que determinan las fracciones de metales disponibles por las plantas
- b) Métodos que permiten una diferenciación entre las diversas asociaciones de los metales y los constituyentes del suelo.

Todo ello está en relación con la necesidad de evaluar, tanto la *disponibilidad* de los elementos presentes en los suelos por las plantas que se desarrollan en ellos (biodisponibilidad), como la *movilidad* de los mismos por la acción de factores exógenos, que pueden determinar su potencial efecto tóxico o perjudicial.

Para la evaluación de la biodisponibilidad de los metales pesados se han propuesto numerosos métodos, basados en el uso de extractantes multielementales, o en palabras de van Raij (van Raij, 1994) "*Extractantes Universales de Suelos*", cuyos ejemplos más representativos se muestran en la Tabla 4.10 (Novozansky et al, 1993), agrupados en función de las características comunes a todos ellos.

Tabla 4.10.- Procedimientos de extracción simples para metales pesados en suelos

Grupo	Extractante
Agua	agua
Extracciones ácidas	HNO ₃ (0.43 - mol/l)
	Agua regia HCl (0.1 - 1 mol/l)
Agentes quelatantes	EDTA (0.01 - 0.05 mol/l)
	DTPA (0,005 mol/l)
	AB-DTPA (AB= bicarbonato amónico)
	DTPA (0.005 M)+trietanolamina-TEA DTPA (0.005M)+CaCl ₂ (0.05 M)+trietanolamina-TEA(0.05M)
Disoluciones tampón	NH ₄ -acetato 1M/ácido acético buffer (pH 4.8)
	NH ₄ -acetato 1 M (pH 7)
Disoluciones salinas no tamponadas	CaCl ₂ 0.1 M
	CaCl ₂ 0.05 M
	CaCl ₂ 0.01 M
	BaCl ₂ 0.08 M
	NaNO ₃ 0.1 M
	NH ₄ NO ₃ 1 M

Los agentes quelatantes como el EDTA o el DTPA, en forma de sales sódicas, y a veces en presencia de trietanolamina (TEA) y CaCl_2 son muy utilizados como extractantes por su capacidad para formar complejos estables con metales di- y trivalentes, liberables a partir de la matriz sólida de los sedimentos. No obstante la mejor relación entre la cantidad de metal extractable a partir del suelo y el contenido en las plantas, al margen de las características del suelo, se ha logrado con disoluciones salinas como NaNO_3 0.1 M o NH_4NO_3 1M. De manera análoga, el CaCl_2 proporciona una buena información de la biodisponibilidad de diversos metales.

Estos procedimientos *suaves* nos van a permitir evaluar los posibles procesos de liberación de metales, así como su biodisponibilidad, proporcionando una información directa sobre la peligrosidad a *corto plazo* de dichos elementos. Existe, no obstante, una gran diversidad de criterios sobre la información que proporcionan estos extractantes, así Iyengar *et al* (1981) comprobó que la asimilación de Zn por las plantas estaba correlacionado positivamente con las fracciones intercambiable, adsorbida, unida a compuestos orgánicos y residual, de dicho elemento. Por su parte LeClaire *et al* (1984), en suelos de zona áridas, comprueba que las fracciones extraídas por KNO_3 y H_2O representan formas metálicas inmediatamente extraíbles por las plantas, y que las fracciones de Zn extraídas por KNO_3 y H_2O representan la cantidad total de este metal disponible. Sin embargo, el Zn extraído por EDTA y HNO_3 representan la reserva de metal potencialmente disponible y no disponible, respectivamente. McLaren y Crawford (1973) proponen relacionar la fracción de Cu unido a la materia orgánica como representante de la reserva de este elemento que puede ir pasando a la fase acuosa en equilibrio con el suelo.

Saurbeck & Hein (1991) han comprobado que el empleo de DTPA y DTPA/TEA no representa suficientemente bien la disponibilidad de Ni, ya que con estos extractantes se disuelve una gran proporción de níquel independientemente de la fase a la que se encuentre unido. La mezcla DTPA/ CaCl_2 /TEA daba resultado y correlaciones más satisfactorias respecto a su asimilación por las plantas. No obstante los mejores resultados se obtienen con CaCl_2 . En este mismo sentido se manifiesta Deluisa *et al* (1996), comprobando la capacidad del CaCl_2 para caracterizar la biodisponibilidad del cobre en suelos de viñedos. En este mismo sentido, Zachmann & Block (1994) recomienda el uso de BaCl_2 como extractante (basándose en la norma DIN 19 684-8), para estimar la posible acción a corto plazo de las formas químicas fácilmente extraíbles. Este mismo autor recomienda el empleo de procedimientos experimentales más complejos (extracciones secuenciales) para evaluar la acción de factores medioambientales a *largo plazo*.

Loring & Rantala (1988) han comparado la capacidad extractante relativa del ácido acético al 25% (v/v) frente al HCl 1M, para caracterizar los metales débilmente unidos a estas matrices. De esta forma, se obtiene una información más adecuada sobre elementos biodisponibles empleando ácido acético al 25 %,

en lugar de HCl 1M (Schramel, 1989), ya que este último reactivo libera importantes cantidades de metales integrados en la estructura aluminosilicatada de los suelos, y por tanto poco probable de ser disponibles por la biota.

Junto a estos métodos que sólo distinguen entre metal residual y metal no residual, existen otros más elaborados que hacen uso de extracciones con diversos extractantes utilizados en un orden determinado: *extracciones secuenciales*. Para ello emplea reactivos químicos con poder lixivante creciente, los cuales producen extractos acuosos en los que se mide las concentraciones de los metales liberados a partir del suelo. La información obtenida mediante estas extracciones secuenciales permiten establecer las trazas metálicas unidas a las distintas fases del sólido y su posible movilización, así como la caracterización de los procesos biogeoquímicos que se producen. A veces, este tipo de estudio precisa la determinación complementaria de los niveles de metales en las plantas o fauna que crecen o viven en los suelos y sedimentos estudiados.

La mayor parte de los procesos que controlan la movilidad y biodisponibilidad de metales están influidos por los cambios de pH. Los valores típicos de pH en el medio natural varían ampliamente: en los suelos se encuentran en el rango 4 a 9 (Baas-Becking, 1960) e incluso alcanzan valores más altos; en los sedimentos marinos, los valores normales de pH son 6-8; y en zonas mineras se pueden alcanzar valores de pH 2. Un descenso en el pH produce la liberación de los metales del suelo o sedimento, los cuales pueden servir de micronutrientes para las plantas o alcanzar niveles tóxicos para los diversos organismos. Por tanto, es necesario evaluar la concentración de metal liberado a los distintos pH que puedan afectar al medio natural.

Para ello se han descrito los métodos de *acidificación progresiva*, que evalúan la cantidad de metal liberado en sistemas naturales mediante cambios de pH (Lyle, 1984) o en experiencias de laboratorio en las que el sedimento se trata con soluciones amortiguadoras (Trefry & Metz, 1984) o con ácidos fuertes a distintas concentraciones (Gambrell, 1980).

El uso de extracciones secuenciales, aunque tedioso, proporciona una información más completa sobre el origen, forma en que se encuentra, disponibilidad físico-química y biológica, movilidad y transporte de elementos trazas. Se han comparado los resultados obtenidos con el método de la acidificación progresiva con el esquema de extracción secuencial de Tessier (Tessier, 1979), llegándose a la conclusión de que la información obtenida por ambos procedimientos puede ser complementaria: la extracción secuencial muestra la distribución del metal en las distintas fases mientras que la acidificación sucesiva informa sobre la liberación de metal a partir del suelo cuando cambian las condiciones de pH del medio (Rauret, 1991).

Los esquemas de fraccionamiento o *extracciones secuenciales* de metales en sedimentos o suelos pueden clasificarse, según la forma operativa de

aplicarse, en técnicas en discontinuo y técnicas en columna, aunque estas últimas presentan importantes inconvenientes (Vidal & Rauret, 1993).

En las *técnicas en discontinuo* se somete a la muestra de suelo a la acción de una serie de reactivos, cada vez más enérgicos bajo unas condiciones específicas. La ventaja fundamental del uso de estos esquemas para la estimación a largo plazo de los efectos de los factores medioambientales exógenos en la movilidad de metales, se encuentra en la posibilidad de poder evaluar la distribución de los mismos entre las diversas fases sólidas. La biodisponibilidad y movilidad de los metales decrecen en el mismo orden que la secuencia de extracción (Harrison *et al*, 1981). Así, con estos esquemas, se obtiene una información con un estimable valor potencial en la predicción de la biodisponibilidad, velocidad de lixiviado o movilidad de los elementos, así como las transformaciones posibles que pueden producirse entre distintas formas químicas del mismo elemento presentes en los suelos.

4.2.3.2.- *Optimización de los procedimientos de extracción secuencial. Selección de reactivos y condiciones de trabajo*

A pesar de las ventajas aparejadas al empleo de los análisis diferenciales o secuenciales, estos presentan también problemas en la interpretación de los datos, con objeto de obtener previsiones correctas sobre los posibles procesos de movilización de los elementos. Por ello, la selección de un esquema de especiación adecuado para cada problemática ambiental concreta, y su optimización, constituye en la actualidad uno de los temas fundamentales de estudio, en este campo de la especiación analítica. Siendo fundamental encontrar principios generales de interpretación de los resultados.

Uno de los problemas que presenta la aplicación de estos esquemas secuenciales es lograr la adecuada *selectividad* de los reactivos, con objeto de que sólo se solubilice una determinada forma de un elemento metálico en el sedimento. Generalmente, estas formas químicas se definen de *forma operativa*, esto es en función del procedimiento de extracción y del reactivo utilizado, como ocurre con los elementos "intercambiables" extraídos con sales neutras, o "los solubles en ácido", es decir, la fase cuyos metales asociados se liberan empleando ácido acético 0.44 M. Otras formas químicas de los elementos quedan definidas según el *substrato* al que está unido el metal, como los elementos unidos a óxidos de manganeso (liberados con clorhidrato de hidroxilamina) o unida a materia orgánica (liberados con pirofosfato potásico o con peróxido de hidrógeno). Sin embargo, en el empleo de estos reactivos de forma secuencial, constituyendo un esquema de fraccionamiento, es necesario tener en cuenta la selectividad de los mismos, evitando o minimizando la posible solubilización de más de una fase con un sólo extractante.

En los esquemas de extracción secuencial se emplean, pues, diferentes extractantes cuya función consiste en la disolución selectiva de ciertas fracciones o fases minerales del sedimento que contienen los metales.

La *fracción soluble* se libera simplemente poniendo una alícuota del sedimento en contacto con un volumen determinado de agua (Nissenbaum, 1972). La *fracción intercambiable* se obtiene tratando de manera análoga una alícuota de sedimento con una disolución salina ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaCl_2 , KNO_3 , MgCl_2 , BaCl_2 , KF) (Meguellati *et al*, 1983; Stover *et al*, 1976), de determinada concentración (0.05-1M), a temperatura ambiente, hasta alcanzar el equilibrio (0.5-24 h). A veces, puede discriminarse entre el metal *altamente biodisponible*, que se adsorbe de forma inespecífica (por intercambio iónico o difusión) y elemento o fracción *biodisponible* constituida por metales adsorbidos de forma más específica, a través de procesos de intercambio de ligando y competencia aniónica. Los primeros se extraen con una disolución de KCl 0.25 M, durante 0.5 h a 22°C; mientras que los segundos precisan de una disolución de KH_2PO_4 0.1 M, durante 0.5 h. Finalmente, combinando reactivos como $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ +0.1 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, se liberan los iones metálicos unidos de forma covalente a grupos funcionales orgánicos u oxidantes (Ramamoorthy & Rust, 1978). Todos estos procesos de extracción se llevan a cabo pH neutro.

La liberación de metales presentes en los sedimentos por la acción de un *medio ácido*, proceso que se origina con frecuencia en los entornos ambientales, suele caracterizarse con reactivos como tampón ácido acético-acetato sódico (pH 5), ácido nítrico diluido (0.01 M), o mezcla 0.44 M CH_3COOH +0.1 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (Nelson & Melsted, 1955). La selección de estos reactivos es generalmente fundamental, ya que a veces no se consigue una buena discriminación entre metales de distinta categoría, como metal intercambiable y metal asociado a carbonato, cuando se emplea NaAc-HAc 1M a pH 5 durante 5 h en una sola extracción, o durante 2 horas en dos extracciones sucesivas.

Se han propuesto otra serie de reactivos para caracterizar los elementos que se liberan en *condiciones reductoras*. Como clorhidrato de hidroxilamina u oxalato amónico, bajo la acción de un medio ácido (ácido nítrico, ácido acético, ácido cítrico), aunque a veces se emplea un agente complejante (EDTA o ditionito sódico-citrato). La influencia de la temperatura reviste gran importancia, así al utilizar como extractante clorhidrato de hidroxilamina-ácido nítrico (pH 2) a temperatura ambiente, se liberan los metales unidos a los carbonatos y a los óxidos de manganeso, pero difícilmente los asociados a los óxidos de hierro (Chao, 1972). Sin embargo, si el tratamiento se realiza en caliente (96 °C) se disuelven los óxidos de hierro amorfos. La solubilización de los óxidos de hierro cristalinos requiere el empleo de 0.175 M $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 0.1 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, a una temperatura de 85 °C, sometiendo además a la muestra a la acción de una radiación UV durante 3 h (DeEndredy, 1963).

Los metales unidos a los *sulfuros* y a la *materia orgánica*, se caracterizan oxidando la matriz con alguno de los siguientes reactivos: H_2O_2 en medio ácido, pirofosfato sódico o potásico, hipoclorito sódico, y perclorato potásico. Empleándose, a veces, conjuntamente algún agente complejante (acetato amónico). También se consigue disolver la materia orgánica en medio básico con hidróxido sódico.

El orden en el que se usan los reactivos extractantes es fundamental (Miller *et al*, 1986). Así el clorhidrato de hidroxilamina es sólo activo en medio ácido (Chao, 1972), y si se emplea antes de la fracción "unida a carbonatos", se perdería la información sobre la presencia de metales solubles en medio ácido. El peróxido de hidrógeno y el pirofosfato disuelven parcialmente los óxidos de manganeso (Schuman, 1983), por lo que deben usarse una vez obtenida la información sobre los metales lixiviables en condiciones reductoras.

Por otra parte, la materia orgánica puede recubrir los óxidos, por lo que en ocasiones es conveniente disolverla primero para poder liberar todo el metal unido los mismos. Este aspecto es importante, ya que los óxidos constituyen la fracción que retiene mayor cantidad de metales por sus propiedades adsorbentes superficiales (Miller *et al*, 1986).

Junto a la ***selectividad*** de los reactivos extractantes hay que considerar su ***eficiencia*** o capacidad para liberar de forma cuantitativa un elemento asociado a una determinada fases, o vinculado a un tipo de unión. La evaluación de la eficiencia se logra al aplicar los extractantes a fases modelo que contienen cantidades conocidas de elementos (Kheboian & Bauer, 1987). Cuando se aplica un tampón de oxalato, [0.175 M $(NH_4)_2C_2O_4$ - 0.1 M $H_2C_2O_4$] a pH 3.25, para caracterizar los metales unidos a carbonatos, no se disuelven cuantitativamente los carbonatos de Pb, Zn, Cu y Cd, pero ataca a un 10 % de CuS.

Por todo lo anterior los diversos esquemas de extracción propuestos suelen utilizar los reactivos extractantes en orden de agresividad creciente. Sometiendo a una alícuota de sedimento a la acción sucesiva de los diversos extractantes, separando en cada etapa el residuo sólido por centrifugación, para analizar los metales en los extractos.

Los esquemas de extracción secuencial propuestos en la bibliografía son numerosos, entre ellos destacamos los siguientes con las condiciones de trabajo recomendadas:

Tessier

- | | |
|---|--|
| 1. Intercambiable | 8 ml MgCl ₂ 1M; pH 7; 1h |
| 2. Unido a carbonatos | 8 ml NaOAc/HOAc 1M; pH 5; 5h |
| 3. Unido a óxidos de hierro y manganeso | NH ₂ OH·HCl 0.04M + HOAc 25% (v/v); 96°C |
| 4. Unido a materia orgánica | H ₂ O ₂ 30% + HNO ₃ , pH 2, 85°C + NH ₄ OAc 3.2M |
| 5. Residual | HF; HClO ₄ |

Meguelliati

- | | |
|---|---|
| 1. Intercambiable | 16 ml BaCl ₂ 1M; 2h |
| 2. Unido a materia orgánica | 16 ml H ₂ O ₂ 30% + HNO ₃ 0.02M (5V+3V); 5h+1h 98°C. Extraer con 10 ml de NH ₄ OAc 3.5M, 1h |
| 3. Unido a carbonatos | 35 ml HOAc 1M + NaOAc 0.6M; 5h |
| 4. Unido a óxidos de hierro y manganeso | 35 ml 0.1 M NH ₂ OH·HCl + 25% (v/v) HOAc, 4h + 1h 98°C. Extraer con 3.5M NH ₄ OAc, 10 ml, 1h |
| 5. Residual | 12 ml HF-HClO ₄ (5V+V), 100-150 °C, evaporar a sequedad con 2 ml HClO ₄ conc, 100-150°C, 2 ml HNO ₃ , 60-80°C, 15-30 min |

Förstner (Rapin & Forstner, 1983)

- | | |
|---|--|
| 1. Intercambiable | 10 ml NH ₄ OAc 1M, pH 7, 20°C |
| 2. Unido a carbonatos | 20 ml NaOAc 1M, pH 5 (con HOAc), 5h, 20°C |
| 3. Unido a óxidos de hierro y manganeso | 20 ml NH ₂ OH·HCl 0.04M en HOAc 25% (v/v), 6h, 96°C |
| 4. Unido a materia orgánica | 5 ml HNO ₃ 0.02M + 5 ml H ₂ O ₂ 30%, pH 2, 2h, 85°C; 5 ml H ₂ O ₂ 30%, 3h, 85°C; 10 ml NH ₄ OAc 3.2M en HNO ₃ 20% (v/v), 5h, 20°C |
| 5. Residual | 20 ml HNO ₃ , 4h, 120°C |

BCR

- | | |
|---|---|
| 1. Intercambiable y unido a carbonato | 20 ml HOAc 0.1M, 16h |
| 2. Unido a óxidos de hierro y manganeso | 10 ml NH ₂ OH·HCl 0.1M, pH 2, 16h |
| 3. Unido a materia orgánica | 5 ml H ₂ O ₂ 30%, pH 2, 1h a 25°C, 1h a 85°C, reducir el volumen. 5 ml de H ₂ O ₂ 30%, 1h 85°C; extracción con 25 ml H ₄ OAc 1M, 16h |

Brannon

1. Extraíble en agua	H ₂ O
2. Intercambiable	NH ₄ OAc 1M
3. Unido a óxidos de hierro y manganeso amorfo	NH ₂ OH·HCl 0.1M
4. Unido a óxido de hierro cristalino	Na ₂ S ₂ O ₄ + citrato de sodio
5. Unido a materia orgánica	H ₂ O ₂ 30% + HNO ₃ , pH 2, 95°C + NH ₄ OAc 1M
6. Residual	HF, HNO ₃

Gibbs

1. Intercambiable	MgCl ₂ 1M
2. Oxido de hierro	Na ₂ S ₂ O ₄ + citrato de sodio
3. Unido a materia orgánica	NaClO, pH 8.5
4. Residual	LiBO ₂ , 1000 °C

Ivanovich (Plater *et al*, 1992)

- | | |
|--|--|
| 1. Intercambiable | MgCl ₂ 1M |
| 2. Acido húmico y óxidos amorfos | P ₂ O ₇ Na ₂ , pH 9.8 |
| 3. Carbonatos | NaOAc-HOAc, pH 5 |
| 4. Oxidos de hierro y manganeso | (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ -H ₂ C ₂ O ₄ , pH 3 |
| 5. Oxidos cristalino de hierro y manganeso | Citrato-ácido cítrico |
| 6. Residual | |

Gupta y Chen

- | | |
|-------------------------------------|---|
| 1. Intercambiable | NH ₄ OAc 1M |
| 2. Unido a carbonato | NaOAc 1M |
| 3. Unido a óxidos | NH ₂ OH·HCl 0.01M + HNO ₃ |
| 4. (a) Oxido de hierro amorfo | citrato de sodio + Na ₂ S ₂ O ₄ |
| (b) Oxido de hierro cristalino | NH ₂ OH·HCl 0.04M + HOAc 25%, 100°C |
| 5. Unido a materia materia orgánica | H ₂ O ₂ 30%, 85°C.
(a) 1M NH ₄ OAc + 6% HNO ₃ pH 2.2
(b) 0.02M HNO ₃ |
| 6. Residual | HF, HClO ₄ , HNO ₃ |

Todos los esquemas son muy semejantes aunque presentan algunas *características* peculiares. El esquema de Brannon incluye un paso que determina la cantidad de metal soluble en agua. Los esquemas de Tessier, Meguellati, Förstner, Ivanovich, Gupta y Chen se distinguen del propuesto por el BCR en que presentan una etapa de extracción adicional, la correspondiente a los metales intercambiables, aunque cada uno de ellos emplea un reactivo específico. El esquema del BCR, por tanto, no distingue entre metal "intercambiable" y "unido a carbonato", reuniéndolos en una misma fracción. Otra característica del procedimiento propuesto por el BCR es eliminar el reactivo oxidante por evaporación en caliente, lo que puede favorecer las pérdidas de ciertos metales volátiles como el mercurio. Los esquemas de Meguellati y de Ivanovich se distinguen de los restantes por estudiar la materia orgánica previamente a la fracción de carbonatos y óxidos. Todos los esquemas coinciden en disolver los óxidos de hierro y manganeso con clorhidrato de hidroxilamina en medio ácido, salvo el de Ivanovich, que distingue entre óxidos amorfos y cristalinos.

Algunos de estos esquemas se han aplicado al mismo tipo de muestra para comprobar si se obtiene la misma información y determinar cual es el más adecuado. Así, se ha *comparado* un esquema modificado de Tessier para contenidos de metales elevados con el propuesto por el BCR, concluyéndose, que mientras que para sedimentos con niveles bajos de metales los resultados obtenidos con ambos esquemas son semejantes, para suelos contaminados, las cantidades de metales que quedan en la fracción residual son inferiores al utilizar el esquema de Tessier modificado. Este hecho, unido a que ambos esquemas invierten el mismo tiempo en obtener los resultados, aconseja la selección del esquema de Tessier modificado (López Sánchez *et al*, 1993) para los análisis de rutina.

Estos esquemas clásicos propuestos en la bibliografía se han ido modificando con objeto de reducir el tiempo de extracción, generalmente utilizando una fuente intensa de energía (horno de microondas) con la ayuda de recipientes de teflón (Real *et al*, 1994). En algunos casos se emplean recipientes de teflón cerrados para conseguir una alta presión. En otros casos se usan dispositivos abiertos que permiten un ahorro de tiempo sustancial. El trabajo con microondas implica un ajuste del tiempo y potencia necesarias para cada cantidad de material, debido a que la energía del microondas es repartida por igual entre todas las masas sensibles a la misma. Por ello que si se introducen cantidades de muestra diferentes sin realizar el correspondiente ajuste de potencia, la cantidad de energía recibida por cada unidad de masa también variará (Nadkarni, 1984; Kingston & Jassie, 1986).

En general, el tipo de *información* que se quiere obtener mediante el empleo de estos esquemas tiene diversos puntos en común. Por ejemplo, con el esquema de Tessier, la información obtenida es la siguiente:

1- *Fracción intercambiable:*

Metales asociados al sedimento por adsorción electrostática o adsorbidos específicamente, pero que se movilizan al incrementar la salinidad.

2- *Fracción unida a carbonato:*

La lixiviación del metal se produce al disminuir el pH (por ejemplo por la acción de la lluvia ácida o de un efluente).

3- *Fracción unida a óxidos de hierro y manganeso:*

Los óxidos de hierro y manganeso existen como nódulos o concreciones, o bien actúan como cemento de unión entre partículas minerales, o simplemente recubriendo a las mismas. Son inestables bajo condiciones anóxicas (es decir, a bajo potencial redox).

4- *Fracción unida a la materia orgánica y sulfuros:*

La materia orgánica presente en los sedimentos está constituida por organismos vivos, detritos, recubrimientos orgánicos de partículas minerales, etc. Las propiedades de complejación o peptización de esta fase constituye la base de bioacumulación de ciertos microorganismos. La materia orgánica, bajo condiciones oxidantes puede degradarse liberando trazas metálicas.

5- *Fracción residual:*

Metales asociados con minerales primarios y secundarios, como silicatos, sulfuros y material orgánico refractario, que retienen metal en su interior. Los metales de esta fase son químicamente estables e inactivos biológicamente.

4.2.4.- Determinación de compuestos orgánicos

4.2.4.1.- Análisis de clorofenoles

a) Introducción

No existen procedimientos establecidos internacionalmente para el análisis de clorofenoles en muestras de suelos, siendo la extracción de estos compuestos a partir del suelo la etapa más crítica del análisis.

El método que se propone se basa en la extracción de los clorofenoles con una mezcla acetona-hexano a pH bajo, seguida por la acetilación y análisis de los compuestos derivatizados por cromatografía de gases con detector de captura de electrones (GC-ECD).

b) Pretratamiento de la muestra

El método de extracción se basa en el descrito por Tschoner y *col.* (1989), que presenta una elevada reproducibilidad.

A 5-10 g de suelo húmedo se añade 2,4,6-tribromofenol (TBrP) como patrón interno, y se extraen con una mezcla de 75 ml de acetona/hexano (1:1) y 1 ml de HCl concentrado. La mezcla se somete a la acción de ultrasonidos durante 2 min cada intervalo de 10 min a lo largo de 1 h. La mezcla se deja decantar y el sobrenadante se transfiere a un embudo de decantación para extraerlo 2 veces con 40 ml de NaOH 0.1 M. Los extractos combinados se acidifican con HCl concentrado y se extraen 2 veces con 50 ml de hexano. La disolución de hexano es entonces reextraída 2 veces con 35 ml de K₂CO₃ 0.1 M. Los extractos alcalinos se reúnen en uno solo y los clorofenoles presentes se derivatizan mediante acetilación de la siguiente forma: al extracto que contienen los clorofenoles se añade 1 ml de anhídrido acético y la mezcla se agita vigorosamente para eliminar el CO₂ formado. La mezcla se deja en reposo durante 10 min con agitación ocasional, añadiendo finalmente 5 ml de hexano. La mayor cantidad posible de hexano se transfiere a un vial con 1 g de Na₂SO₄ anhidro y se agita. El hexano se lleva a otro vial con Na₂SO₄ y se almacena a 4°C. El análisis debe llevarse a cabo lo más rápidamente posible.

c) Método instrumental

Instrumentación: sistema GC/ECD con dos columnas o GC/MS.

Programa de temperatura: 80°C, 1.5 min, rampa de 20°C/min hasta 140°C, rampa de 2 °C/min hasta 210 °C, rampa de 20°C/min hasta 270°C e isoterma durante 5 min.

Patrones: patrones de clorofenoles comercialmente disponibles y 2,4,6-TBrP (Ehrendorfer (Alemania) o Ultra Scientific (USA)).

Calibración: se basa en el empleo de la altura de pico y en la respuesta de patrón interno. Se realiza a un nivel adecuado de concentración. Se recomienda hacer calibraciones a diferentes niveles de concentración. La cantidad de patrón interno debe ser tan próxima como sea posible a la cantidad de los compuestos analizados. Una diferencia de más de un orden de magnitud afecta a los resultados. Cuando se emplea patrones externos, se debe conocer el volumen exacto de líquido analizado. También se pueden emplear patrones marcados isotópicamente.

En este método se emplean dos columnas de distinta polaridad para asegurar la identidad de cada compuesto, y calibraciones independientes se emplean para cada columna. Se calcula el promedio de las concentraciones obtenidas a partir de ambas columnas. Si las respuestas difieren, por ejemplo, debido a una elución simultánea de impurezas de la muestra de suelo, la concentración debe basarse en la respuesta más pequeña.

Los análisis deben incluir siempre un blanco y una muestra patrón. Se recomienda hacer dos extracciones paralelas de cada muestra.

d) Presentación de resultados

Los resultados deben darse como media \pm desviación estándar. Los resultados deben calcularse y expresarse como mg/kg en peso seco. Se deben proporcionar datos sobre cada clorofenol individual así como la concentración de clorofenol total. El informe debe incluir una copia del cromatograma correspondiente al análisis.

4.2.4.2.- *Análisis de compuestos orgánicos volátiles*

a) Introducción

Los compuestos orgánicos volátiles (VOC) comprenden en un grupo muy heterogéneo de compuestos de diferentes propiedades físicas y químicas, con puntos de ebullición por debajo de 300°C.

Los residuos de los VOC's en suelos se determinan mediante cromatografía de gases (CG) del extracto separado a partir del suelo. Los compuestos se introducen en el cromatógrafo como extracto líquido o en fase gaseosa (espacio de cabeza estático o dinámico). Se pueden emplear distintos tipos de detectores como el de ionización de llama (FID), el de captura electrónica (ECD), de conductividad electrolítica (ELCD) o espectrometría de

masas (MS). No existe un único método analítico que permita el análisis cuantitativo de todas las clases de VOC, y, por tanto se proponen dos métodos:

Método 1: Análisis de VOC en suelos mediante extracción con disolventes
(Modificado a partir del método 8270 de la EPA)

La muestra de suelo se extrae con metanol:pentano conteniendo una mezcla de patrones internos. Se separa la fase orgánica y se seca con Na₂SO₄. El extracto se transfiere a un vial de CG y se analiza con columna capilar y detección mediante espectrometría de masas (GC-MS). Los compuestos identificados individualmente se cuantifican comparando la respuesta del detector sobre la muestra y sobre patrones externos, después de corregir la respuesta mediante el empleo de un patrón interno. El método caracteriza los VOC con punto de ebullición mayor de 50°C. Los límites de detección se encuentran en el rango de 0.02-0.2 mg/kg.

Método 2: Técnica de espacio de cabeza dinámico
(Basado en los métodos 8240 y 8260 de la EPA)

La muestra de suelo se recoge en un vial para espacio de cabeza equipado con un septum de teflón y conteniendo metanol como presevante. Se introduce a través del septum una mezcla de patrones internos. El contenido en VOC se concentra utilizando la técnica de espacio de cabeza dinámico (Purge & Trap), y se analiza mediante GC/MS. Cada compuesto individual se cuantifica comparando la respuesta del detector sobre cada analito de la muestra con patrones externos una vez corregida la respuesta mediante el empleo de patrones internos. El método permite la caracterización de VOC con puntos de ebullición en el rango 0 a 250°C. Los límites de detección que se alcanzan son 0.005-0.05 mg/kg.

b) Pretratamiento de las muestras

La homogeneización de la muestra bruta antes del análisis puede originar pérdidas de VOC por volatilización, y debe ser evitada. El material grueso se elimina antes de tomar submuestras.

Método 1: Preparación de muertas para la extracción con disolvente.

10-20 g de suelo refrigerado a <5°C se introducen en el sistema de extracción, y rápidamente se añaden los patrones internos (benceno-d₆, 1,2-dicloroetano-d₄, 1,4-difluorobenceno, tolueno-d₈, clorobenceno-d₅, 1,2-diclorobenceno, hexacloro-1,3-butadieno y

naftaleno-d8) y los disolventes de extracción (mezcla de 10 ml de agua a pH 2 con 20 ml de pentano (o diclorometano) y 10 ml de metanol. La mezcla suelo/disolventes se agita manualmente hasta que se obtiene una suspensión, posteriormente se trata con ultrasonidos al menos durante 5 min y se extrae durante 45 min en un extractor mecánico. Se añaden 10 ml de agua a pH 2 y la mezcla se agita cuidadosamente, dejando que se separen las fases, para centrifugar finalmente la muestra. El extracto orgánico se seca con Na_2SO_4 anhidro. Si es necesario, el extracto se concentra con corriente de nitrógeno a temperatura inferior a 30°C . Una alícuota del extracto se transfiere al vial de CG y se analiza.

La cantidad de patrón interno depende de la muestra y del tipo de detector empleado. Generalmente, cuando se emplea el detector de masas se añaden 50-500 mg de cada patrón, pero la cantidad se reduce cuando se emplean detectores de carácter más selectivo, como ECD o ELCD.

Método 2: Preparación de la muestra para análisis por espacio de cabeza

El método distingue entre dos niveles de concentración. Para concentraciones bajas (<1 mg/kg), se utilizan 5 g de muestra de suelo granular o poroso que se transfieren al vial de espacio de cabeza y se mezclan con 10 ml de agua. A la mezcla se le añaden los patrones internos (1-5 μg de cada uno) disueltos en metanol. La muestra se calienta para volatilizar los VOCs y estos se purgan y analizan. Para concentraciones altas, 1-5 g de suelo se extraen con 10 ml de metanol. Una alícuota de este metanol se diluye con agua que contiene la mezcla de patrones internos y se analiza. Para niveles de VOCs en el rango 1-10 mg/kg, se emplea una dilución de 1:10, la cual se aumenta a 1:100 para concentraciones mayores.

c) Métodos instrumentales

Para una evaluación general de la presencia de VOCs, se recomienda el empleo de un sistema GC/MS que trabaje en modo de barrido o en modo de selección de ion (SIM). Si sólo se deben evaluar compuestos halogenados, se pueden emplear ECD o ELCD. Cuando se emplean detectores selectivos, se recomienda tratar el extracto con H_2SO_4 concentrado antes del análisis cromatográfico cuando es elevada la cantidad de interferencias. Se recomiendan las siguientes columnas capilares:

- 1- J&W DB624, 30 m, 0.25 mm d.i., 1.4 mm de grosor, o equivalentes.

2- J&W DB5, 30 m, 0.25 mm d.i., 0.25-1.0 mm de grosor, o equivalentes.

Las condiciones operativas del CG/MS son las siguientes: temperatura del inyector 250°C, programas de temperatura: (1) 35°C durante 2 min, rampa de 6°C/min hasta 120°C, rampa de 10°C/min hasta 260°C e isoterma a esta temperatura durante 10 min. (2) 0°C durante 2 min, rampa de 6°C/min hasta 120°C, rampa de 10°C/min hasta 260°C e isoterma durante 5 min. Gas portador: He a 0.8 ml/min. Volumen de inyección: 1 ml. Temperatura de la interfase: 260°C. Parámetros del MS: 1 barrido/s, 35-300 amu, o detección SIM.

Los VOC se identifican mediante los tiempos de retención cromatográficos y los espectros de masas. Cuando se opera en modo SIM, el compuesto de interés se identifica por su ión primario y un ión secundario. Analitos y patrones internos se determinan mediante el área de pico. En mezclas complejas con picos cromatográficos solapados, puede ser preferible usar algún fragmento de masa.

Los patrones externos se preparan y analizan de la misma forma que las muestras. Se debe establecer una recta con al menos 4 puntos, con el nivel más bajo <5 x el límite de detección, y el mayor nivel equivalente a 20-50 mg/kg para cada compuesto. La calibración se basa en el área de pico. La respuesta de los patrones internos se emplea para corregir cualquier pérdida de disolvente durante el pretratamiento de la muestra. Deben prepararse blancos empleando suelos limpios junto a cada serie de muestras. Cada 12 muestra se debe analizar una muestra control con cantidades conocidas de VOCs seleccionados.

d) Presentación de resultados

El informe debe incluir la identificación de la muestra, la fecha de muestreo, la descripción de la muestra, la fecha de llegada al laboratorio, las condiciones y tiempo de almacenamiento, una tabla de resultados incluyendo límites de detección y peso de muestra seca, comentarios de los resultados, conclusiones y descripción del método analítico.

4.2.4.3.- *Análisis de bifenilos policlorados*

a) Introducción

Los bifenilos policlorados (PCBs) han sido los más estudiados entre los contaminantes del medio ambiente durante más de dos décadas. Recientemente, se han efectuado grandes progresos en el análisis de los PCBs, especialmente debido a la disponibilidad de estándares para congéneres de PCB individuales. Esto ha conducido a nuevas condiciones para la extracción, purificación y cuantificación de PCBs que necesita urgentemente ser coordinada, y llevar a cabo ensayos interlaboratorio con objeto de que los resultados sean comparables.

El siguiente método está basado principalmente en el método usado en la Agencia de Protección del Medio Ambiente Suizo (Nylun et al, 1992) con algunas modificaciones. El suelo es extraído con acetona y hexano y los PCBs son analizados por GC/ECD o GC/MS. Los niveles de los congéneres de PCB individuales o PCBs totales son expresados en peso seco.

b) Pretratamiento de las muestras

Las muestras son homogenizadas una vez tamizadas por un tamiz de 8 mm de paso de luz. Se hace una primera estimación del contenido en PCBs para determinar la cantidad de muestra necesaria, la cantidad y clase de patrón de recuperación y la necesidad de los procesos de purificación del extracto.

c) Reactivos

Los disolventes usados deben ser todos como mínimo *para análisis*, los congéneres de PCB individuales son comercialmente suministrados por Promochem (Alemania) o Accustandard (USA) en forma de cristales puros o disoluciones de concentraciones certificadas. Las disoluciones madre de 0.1-0.2 mg/ml en isooctano deben ser guardadas en frigorífico y los matraces deben ser pesados antes y después de retirar cualquier alícuota. Las disoluciones de trabajo (1-500 pg/ μ l de cada conéner) deben ser preparadas por dilución gravimétrica en isooctano.

En el mercado se dispone de disoluciones de Aroclor (1242, 1254 y 1260) en aceite de transformador con concentraciones de 50 y 500 mg/kg (Supelco).

Reactivo TBA-sulfito

Se prepara disolviendo 3.39 g de hidrogen sulfato de tetrabutilamonio en 100 ml de agua y se extrae tres veces con 20 ml de hexano, saturándose entonces con sulfito sódico (25 g).

Preparación de la columna de silica gel

Se emplea gel de sílice 60 (0.063-0.2 mm) (Merck, Alemania) activada durante la noche a 280°C. 15 g de gel de sílice se mezclan con 7.5 g de H₂SO₄ durante 2 h. Posteriormente, la mezcla se dispone en una pipeta Pasteur sobre lana de vidrio y hasta una altura de 40 mm. Cubrir con lana de vidrio y acondicionar con 5 ml de hexano.

Patrones de recuperación

Se selecciona uno de los siguientes: PCB # 53 (2,2',5,6'-tetraCB) para arocloros con alto contenido en cloro (A1260); PCB # 112 (2,3,3',5,6-pentaCB), componente traza de las mezclas de Arocloros y Clophenos que no coeluye con ningún PCB en columnas con fases DB5 o DB1701; para arocloros de bajo contenido en cloro (A1242) se emplea el PCB # 198 (2,2',3,3',4,5,5',6-octaCB). El hexaclorobenceno (HCB) constituye una alternativa cuando el análisis preliminar de la muestra no revela la presencia de HCB en suelos contaminados.

d) Extracción

El suelo humidificado con agua se mezcla con un patrón de recuperación (100-100 ng, según el grado de contaminación). Después de 15 min, la muestra se extrae con acetona (3-5 ml/g) durante 5 min utilizando ultrasonidos y, posteriormente, se agita vigorosamente durante 1 h. Una vez centrifugado (1200 g durante 10 min), la fase orgánica se extrae con una mezcla de NaCl 0.2M y H₃PO₄ 0.1M. A la muestra sólida se añade una mezcla de acetona:hexano (1:3, 3-5 ml/g) y se extrae con ultrasonidos durante 5 min, agitando a continuación vigorosamente durante 1 h. La fase orgánica se adiciona a la mezcla anterior en el embudo de decantación, se agita y se dejan separar las fases. Se recoge la fase orgánica y la fase acuosa se lava dos veces con 10 ml de una mezcla de hexano:éter etílico (9:1), los cuales se añaden al extracto orgánico anterior. Se añade 1 ml de isooctano y el disolvente orgánico se evapora hasta casi sequedad a 60°C en un baño de agua.

e) Purificación

a) eliminación del material graso. La muestra se disuelve con 2 ml de hexano y se trata con un volumen equivalente de H₂SO₄ concentrado en un tubo de centrífuga agitándolo 20 veces, y, posteriormente, centrifugado. Si es necesario, se repite el procedimiento. La capa superior se analiza o se somete a otro procedimiento de purificación.

b) eliminación de sulfuro. Si el suelo es muy húmico, algunos picos que aparecen pronto en el cromatograma pueden interferir con los PCBs. La muestra se disuelve con 1-2 ml de hexano y se agita con 2 ml de 2-propanol, 2 ml de TBA-sulfito y sulfito sódico (porciones de 100 mg hasta que resulte un residuo sólido) durante 1 min a 50°C. Se añaden 5 ml agua, se agita durante 1 min y se centrifuga. La capa superior se analiza o se somete a otro procedimiento de purificación.

c) fraccionamiento de otros compuestos relacionados. La muestra se redisuelve con 1 ml de hexano y se hace pasar por la columna de gel de sílice, recientemente preparada. Se eluye con 5.5 ml de hexano, recogiendo los últimos 3.5 ml.

La muestra se seca bajo una corriente de nitrógeno y se redisuelve en 1-2 ml de isooctano conteniendo el patrón de inyección (50 ng/ml).

f) Métodos instrumentales

Los congéneres y los arocloros se analizan mediante CG-ECD o CG-MS con columnas capilares de 60 m de dos polaridades (DB5 y DB1701) con 0.25 d.i. y grosor de 0.2-0.4 mm. El gas portador utilizado es helio o hidrógeno y el gas auxiliar nitrógeno, empleando una velocidad lineal de al menos 20 cm/s. Las inyecciones (1 µl o menos) se realizan con sistemas de introducción “on-column” o “splitless”. Las condiciones de temperatura del sistema deben ser las siguientes: temperatura del inyector 270°C; interfase 290°C; programa de temperatura de la columna: 85°C durante 2 min, rampa de 30°C/min hasta 210°C, isoterma de 28 min, rampa de 2°C/min hasta 250°C, rampa de 7°C/min hasta 280°C (DB1701) o 310°C (DB5).

Los congéneres se evalúan individualmente (PCB # 28, 52, 101, 105, 118, 138, 153, 156 y 180), aunque algunos se pueden cuantificar conjuntamente (128, 149 y 170). PCB # 28, 52, 153 y 180 se cuantifican sobre DB5 y PCBs # 52, 101, 105, 118, 153 y 156 sobre DB1701. Los PCBs # 138 y 163 se cuantifican conjuntamente con las dos columnas utilizadas utilizándose los valores más bajos obtenidos. Los patrones deben ser analizados simultáneamente al estudio de las muestras, o bien pueden analizarse antes y después para determinar el curso de la separación. Si la forma de los picos del cromatograma es semejante a la de las mezclas de arocloros, la cuantificación se lleva a cabo sumando 6-10 picos mayoritarios y comparándolos a los de una curva de valoración del respectivo aroclor. Los límites de detección son cercanos a 10 µg/kg.

g) Presentación de los resultados

Los resultados se expresan como mg/kg para cada congénere en base seca, como media de al menos dos medidas. El informe debe incluir: fecha de muestreo, fecha de llegada al laboratorio, descripción de la muestra, tiempo y condiciones de almacenamiento, descripción de los métodos analíticos, límites de detección, cromatogramas y comentarios de los resultados.

4.2.4.4.- *Análisis de hidrocarburos totales*

a) Introducción

El método está diseñado para la medida de la concentración de los productos del petróleo extraíbles en pentano a partir de muestras de suelos. Con este procedimiento es posible determinar componentes individuales como

benceno, tolueno, etilbenceno, xilenos y productos como petróleo, gasóleo y algunos aceites lubricantes. Los cuales se encuentran en la serie de n-alcano en el rango C₆ a C₃₅, con puntos de ebullición de 70 °C a 490 °C.

b) Pretratamiento de la muestra

En un matraz de 100-250 ml cubierto con una membrana se introducen 50 g de suelo. Añadir 20 ml de pentano con dos patrones interno de distinta volatilidad (clorofluorbenceno, bromobenceno, clorobenceno, ortoterfenilo, escualeno, escualano o n-triacontano) y 20 ml de pirofosfato 0.05 M a través de la membrana. Se agita durante 2 h (agitador mecánico, 7 cm de amplitud y una frecuencia de agitación de 150 ciclos por minuto). La fase orgánica se separa mediante centrifugación y el pentano se transfiere a viales de cromatografía.

c) Patrones

Compuestos aromáticos volátiles: benceno, tolueno, etilbenceno, xilenos (3 isómeros), trimetilbenceno, tetrametilbenceno.

Productos: diesel (DIN EN 590, HFO)

n-alcános: C₁₀, C₂₅, C₃₅

referencias para la identificación: gasolina (95 sin plomo), keroseno (Jet A 1), diesel, fueloil, tricloroetileno, tetracloroetileno, naftaleno, 1- y 2-metilnaftaleno, fenantreno, antraceno, pireno, criseno, fluoranteno, benzo(a)pireno

d) Método instrumental

El extracto de pentano se analiza mediante cromatografía de gases capilar con detector de ionización de llama, con condiciones que permitan una separación adecuada entre C₆ y C₃₅. Los factores de respuesta deben ser uniformes en todo el rango cromatográfico, para lo cual la temperatura de inyección y la isoterma final sea suficientemente larga y elevada. Se inyectan de 1 a 5 µl. Los patrones internos se emplean para el control de calidad de los tiempos de retención y de la técnica de inyección, así como para corregir cualquier pérdida durante el pretratamiento de la muestra.

Los componentes individuales y los patrones internos se integran siguiendo los principios de valle a valle, mientras que la cantidad total de hidrocarburos se integran sobre la proyección de la línea base, después de sustraer el área de los patrones internos determinados previamente. Sustraer el fondo resultante del análisis de pentano o aire.

La calibración se lleva a cabo con al menos 5 puntos en el rango 10-2000 mg/l para el diesel, 50-5000 mg/l para fueloil y 0.2-20 mg/l para los compuestos individuales. En cada serie de análisis se debe incluir, al menos, una muestra control, preparada dopando 50 g de suelo/arena limpia con 1 ml de disolución de los componentes de interés en metanol.

e) representación de los resultados

El informe debe incluir la identificación de la muestra, la concentración en mg/kg en base seca de cada componente o fracciones para hidrocarburos totales, fecha de recepción y de comienzo de análisis de la muestra y una información cualitativa, incluyendo una breve descripción de la muestra.

4.2.4.5. *Análisis de hidrocarburos aromáticos policíclicos*

a) Introducción

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) constituye una familia de numerosos compuestos, unos 300, la mayoría de los cuales no se encuentran en estado puro. Por tanto, solo se analiza un pequeño grupo de los mismos. Por otro lado, aunque los hidrocarburos aromáticos policíclicos se asocian con compuestos con más de dos anillos aromáticos algunos países incluyen el naftaleno y sus derivados metilados entre los PAHs, no obstante, como los naftalenos también se incluyen entre los hidrocarburos totales, solo se considerarán aquí como PAHs los hidrocarburos con más de tres anillos. El método que se propone se basa en el procedimiento propuesto en la norma ISO 5725-2 (Pritzl, 1997).

b) Pretratamiento de las muestras

50 g de suelo se extraen en recipientes cerrados de vidrio con 20 ml de pirofosfato sódico 0.05 M y 20 ml de tolueno durante 16 h en una mesa agitadora.

c) Método instrumental

El extracto se analiza con CG/MS, con un programa de temperaturas suficientemente elevado que permita la elución del benzo(a)pireno. La cuantificación se lleva a cabo mediante patrones externos corregidos con patrones internos. El límite de detección es de 0.1 mg/kg. Con cada serie de muestras, se debe analizar un blanco de tolueno.

4.3.- BIBLIOGRAFÍA

Referencias Generales

Bernhard M, Brinckman FE & Sadler PJ (eds.). (1986). The Importance of Chemical "Speciation" in Environmental Processes. Springer-Verlag, Berlin

Boulding J.R. 1994. Description and sampling of contaminated soils. A field guide. Second edition. CRC Press. Florida, USA

F.A.O. (1984). S.I. Units and Nomenclature in Soil Science. FAO. Roma

Guitián F & Carballas Fernández T. (1975). Técnicas de Análisis de Suelos. Ed. Pico Santo. Santiago de Compostela.

ISSS-ISRIC-FAO. (1994). World Reference Base for Soil Resources. Fraaije, Wageninjen. Roma

Jackson ML. (1982). Análisis Químicos de Suelos. 4º ed. Ed. Omega. Barcelona

Karstensen KH. (1996). Nordic Guidelines for Chemical Analysis of Contaminated Soil Samples. Noedest Report. NT Technical Report 329. Noruega

López Ritas J & López Melida J. (1990). El Diagnóstico de Suelos y Plantas. Métodos de Campo y Laboratorio. 4º Ed. Ediciones Mundi-Prensa. Madrid

López Santiago F & Ayala Carcedo FJ (eds.). (1995). Contaminación y Depuración de Suelos. I.T.G.E., Madrid

Marr IL, Cresser MC & Gómez Ariza JL. (1989). Química Analítica del Medio Ambiente. Serv. Publ. Univ. de Sevilla

Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. (1986). Métodos Oficiales de Análisis de Suelos y Plantas. Serv. Publ. M.A.P.A. Madrid

Primo Yúfera E & Carrasco Dorrien JM. (1981). Química Agrícola. I. Suelos y Fertilizantes. Ed. Alhambra Madrid

Soil Conservation Service U.S.D.A.. (1973). Investigación de Suelos. Métodos de Laboratorio y Procedimientos para Regoger Muestras. Ed. Trillas. México.

Referencias Específicas

Baas-Becking LGM, Kaplan IR & Moore OJ. (1960). J. Geol, 68:243-284

Chao TT. (1972). Soil Sci Soc Am J, 36:764-768

DeEndredy AS. (1963). Clay Miner Bull, 9:209-217

Deluisa A, Giandon P, Aichner M, Bortolami P, Bruma L, Lupetti A, Nardelli F, Stringari G. (1996). Commun Soil Sci Plan Anal, 27:1537-1548

DIN 19 684-8 - Deutsche Normen. (1977). Bodenuntersuchungsverfahren in Landwirtschaftlichen Wasserbau; chemische Laboruntersuchungen; Bestimmung der Austauschkapazität des bodensund der austauschbaren Kationen. Beuth verlag. Berlin

EPA. (1986). Test Methods for Evaluating Solid Waste, Volume 1A: Laboratory Manual Physical/Chemical Methods, Method 3050 "Acid digestion of sediments, sludges and soils".

Gambrell RP, Khalid RA & Patrick WH. (1980). *Environ Sci Techn*, 14:431-436

Harrison RM, Laxen DPH & Wilson SJ. (1981). *Sci Techn*, 15:1378-1383

Holmgren GGS. (1967). *Sci Soc Am Proc*, 31: 210-211

Holmgren GGS, Meyer MY, Chaney RL & Daniels RB. (1992). Cadmium, lead, zinc, copper, and nickel in agricultural soils in the United States of America, *J Environ Qual*, 22:335-348

ISO/CD 11466 94-12, Soil Quality- Extraction of trace metals soluble in aqua regia

ISO/DIS 11464. Soil quality- Pretreatment of samples for physico-chemical analyses

Iyengar SS, Martens DC, Miller WP. (1981). Distribution and plant availability of soil zinc fractions, *Soil Sci Soc Am J*, 45:735-739

Kalra YP, Maynard DG, & Radford FG. (1989). Microwave digestion of tree foliage for multi-element analysis. *Can J For Res*, 19:981-985

Kheboian C & Bauer CF. (1987). *Anal Chem*, 59:1417-1423

Kingston HM & Jassie LE. (1986). *Anal Chem*, 58:2534-2541

Kirchner CH, Eagle GA, Henning HFKO. (1988). Investigation of a method for routine use of general-purpose Teflon bombs for the digestion of samples for trace metal analysis, 32:9-21

Krishnamurti GSR, Huang PM, Van Rees KCJ, Kozak LM, & Rostad HPW. (1994). Microwave digestion technique for the determination of total cadmium in soils. *Commun Soil Sci Plant Anal*, 25:615-625

Langston WJ & Spence SK. (1994). *Metal Analysis. A Handbook of ecotoxicology. volume 2.* London, Blackwell Sci. Publ.

Leclaire JP, Chang AC, Le Vesque CS, Sposito G. (1984). Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: VI. correlations Between Zn uptake and extracted soil zinc fractions, *Soil Sci Soc Am J*, 48:509-513

Lim HC & Jackson ML. (1982). Dissolution for total elemental analysis, pag 1-12. En ALPage, RH Miller, DR Keeney (eds.) *Methods of soil Analysis, Part 2, Chemical and Microbiological Properties*, 2^a Edición. Soil Science Society of America, Madison, WI.

Littlejohn D, Egila JN, Gosland RM, Kunwar UK & Smith C. (1991). Grafite furnace analysis getting easier and achieving more, *Anal Chim Acta*, 250:71-84

Lopez Sanchez JF, Rubio R & Rauret G. (1993). *Intern J Environ Anal Chem*. 51:113-121

Loring DH & Rantala RTT. (1988). An intercalibration exercise for trace metals in marine sediments. *Mar Chem*, 24:13-28

Lyle M, Heath GR & Robbin JM. (1984). *Geochim Cosmochim Acta*, 48:1705-1715

- Meguelliati N, Robbe D, Marchandise P & Astruc M. (1983). Proc Inter Conf on Heavy Metal in the Enviroment. Edinburgo, 1090-1093
- Miller WP, Martens DC & Zelazny LW. (1986). Soil Sci Soc Am J, 50:598-601
- McLaren RG & Crawford DV. (1973). Studies on soil copper: 1. The fractionation of copper in soils. J Soil Sci, 24:172-181
- Nadkarni D. (1984). Anal Chem, 56:2233-2237
- Nelson JL & Melsted SW. (1955). Soil Sci Soc Am Proc, 19:439-443
- Nieuwenhuize J, Poley-Vos CH, van der Akker AH, & van Delft W. (1991). Comparison of microwave and conventional extraction techniques for the determination of metal in soil, sediment, and sludge samples by atomic spectroscopy. Analyst, 116:347-351
- Nissenbaum A. (1972). Israel J Earth Sci, 21:143-154
- Novozamsky I, Lexmond THM & Houba VJG. (1993). A single extraction procedure of soil for evaluation of uptake of some heavy metals by plants. Intern J Environ Anal Chem, 51:47-58
- Nylund K, Asplund L, Jansson B, Jonsson, P, Litzén K & Sellström U. (1992). Chemosphere, 24:1721-1730
- Plater AJ, Ivanovich M & Dugdale RE. (1992). Applied Geochemistry, 7:101-110
- Pritzl G. (1997). Nordiest intercomparison on : Polycuclic Aromatic Hydrocarbons (PAH's) in soil. NERI, P.O. Box 358, DK-4000 Roskilde.
- Rauret G, Rubio R, Pineda L, Lopez-Sanchez JF & Beltran JL. (1991). Fresenius J Anal Chem, 341:631-635
- Ramamoorthy S & Rust BR. (1978). Environ Geol, 2:165-172
- Rapin F & Forstner U. (1983). Proc Int Conf on Heavy Metals in the Environment. Edimburgo, 1074-1077
- Real C, Barreiro R & Carballeira A. (1994). The Sci of the Total Environ, 152:135-142
- Saurbeck DR & Hein A. (1991). The nickel uptake from different soils and its prediction by chemical extractions, Water, Air and Soil Poll, 57-58:861-871
- Sawhney BL & Stilwell DE. (1994). Dissolution and Elemental Analysis of Minerals, Soils and Environmental Samples, pag. 48-82. En: JE Amonette y LW Zelazny (eds), Quantitative Methods in Soil Mineralogy. Soil Science Society of America, Madison, WI,
- Schuman LM. (1983). Soil Sci Soc Am J, 47:656-660
- Schramel P. (1989). Detramination of some additional trace elements in certified standard reference materiales (soils, sludges, sediments) by ICP-emission spectrometry, Fresenius Z Anal Chem, 333:203-210
- Soil Survey Laboratory Staff. (1992). Soil Survey Laboratory Methods Manual. Survey Investigations Report No. 42, Ver. 2.0 USDA-SCS. US. Government Printing Office, Washington, DC.

- Stilweel DE. (1993). Elemental Analysis of composted sources separated municipal solid waste. *Compost Sic Util*, 1:23-33
- Stover Rs, Sommers LE & Silveira. (1976). *J WPCF*, 48:2165-1175
- Tessier A, Campbel PGC & Bisson M. (1979). *Anal Chem*, 51:844-852
- Tschochner F, Pilz-Mittenburg W, Benz T, Brunner H., Jager W & Hagenmair H. (1989). *Z. Wasser-Abwasser-Forsch*, 22: 267-271.
- Trefry JH & Metz S. (1984). *Anal Chem*, 56:745-749
- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency). (1990). Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, and soils. SW846 Method 3051. U.S. Government Printing Office, Washington, DC
- van Raij B, (1994). New Diagnostiv techniques. Universal soil extractant. *Commun Soil Sci P Lan Anal*. 25:799-816
- Vidal M & Rauret G, (1993). *Intern. J. Environ. Anal Chem*, 51:85-95
- Wilson MA, Burt R, Lynn WC & Klameth LC. (1997). Total Elemental Analysis Digestion Method Evaluation on Soils and Clays, *Commun Soil Sci Plant Anal*, 28:407-426.
- Xiang B & Veneman PLM. (1998). Microwave digestion for analysis of metl in soils. *Commun Soil Sci PLant Anal*, 29:923-930
- Zachmann DW & Block R. (1994). Studies of the availability of toxic heavy elements in soils ans sediments in the vicinity of a lead emelting site (Germany). *Water, Air and Soil Pollution*, 78:317-334

A continuación se ofrece un protocolo de actuaciones para el estudio de suelos supuestamente contaminados, o simplemente para la investigación de la posible contaminación de suelos.

Las fases a seguir en este protocolo son las siguientes:

1.- Reconocimiento de la zona e investigación preliminar (*ver apartado 4.1.2*)

2.- Planificación del muestreo en la etapa de estudio (*4.1.3*)

Se aconseja el muestreo sistemático (*4.1.4.2*) combinado con el muestreo al azar (*4.1.4.1*). Las muestras se pueden tomar en cualquier punto de la cuadrícula diseñada para el muestreo sistemático.

Si se trata de suelos agrícolas se recomienda un muestreo compuesto (*4.1.4.4*) de la capa arable.

El número mínimo de muestras a tomar será:

- En grandes áreas (>1000 Ha): 1 muestra por Ha.
- En zonas de entre 1000 y 100 Ha: 16 muestras por Ha
- En zonas menores de 100 Ha: intensificar el muestreo según disponibilidades económicas.

En cada perfil se deben tomar tres muestras:

- 0-25 cm (capa arable)
- 25-50 cm
- 50-1m (a menos que la roca madre esté antes de 1m de profundidad, en cuyo caso se tomará la última muestra de la propia roca madre)

La muestra debe ser de al menos 2 Kg

3.- Conservación (4.1.6)

Las muestras se deben referenciar en el mapa y etiquetar, conservándolas en bolsa de papel de estraza o similar.

La conservación en el laboratorio debe hacerse en cámara frigorífica a 4°C, después de las labores propias descritas en el pretratamiento (4.1.7)

4.- Caracterización del suelo

Se recomiendan las siguientes determinaciones:

- pH. La medida se hará en una mezcla de 10 g de suelo con 25 ml de agua destilada, agitada 10 minutos y dejándola reposar 30 minutos; posteriormente se agita la suspensión y se introduce el electrodo, haciéndose la lectura después de haber transcurrido 60 segundos.
- Determinación del contenido en carbonatos por el calcímetro de Bernard (4.2.4.2)
- Textura (4.2.1.3)
- Determinación del contenido en materia orgánica (4.2.1.4)
- Determinación del contenido en oxi-hidróxidos de hierro (4.2.1.5)
- Identificación de la fracción fina (mineralogía de arcillas) por difracción de rayos-X (opcional, según el caso)

5.- Determinación elementos traza

5.1. Disolución de la muestra de suelo

250 mg de suelos ricos en materia orgánica o 500 mg en caso de suelos constituidos fundamentalmente por componentes minerales, se tratan en un reactor de Teflon PFA de 120 ml con 10 ml de HNO₃ concentrado más 2 ml de H₂O₂. Se introduce el reactor en un sistema de microondas cuya potencia se ajusta a 950 W, se espera hasta que el sistema alcanza una temperatura de 180° C la cual se mantiene durante 10 min. Una vez completado el ataque, el reactor se enfría y el extracto resultante se filtra a través de papel Whatman n° 42, recogiendo el filtrado en matraces aforados de 50 ml (lavados previamente con HNO₃ al 5%). El reactor se lava tres veces con agua destilada, transvasando los líquidos de lavado al matraz a través del filtro. Finalmente, el matraz se enrasa con agua destilada

5.2. Selección del método para la determinación de los diversos elementos

En general, las técnicas analíticas multielementales y automatizadas resultan particularmente útiles al ser generadoras de grandes series de datos con una inversión mínima de esfuerzo y tiempo. La espectrometría de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) es una de las que presentan mayores ventajas en este sentido, al poseer un gran potencial en el análisis multielemental, con una respuesta lineal amplia y un efecto matriz muy limitado.

La espectrometría de plasma acoplado inductivamente con detección de masas (ICP-MS) es enormemente valiosa para la detección multielemental simultánea de elementos en rangos de concentración muy bajos, pero precisa de operarios con mayor adiestramiento y experiencia que el ICP-AES y la GFAAS.

En la Tabla 4.4 (*apartado 4.2.2.3*) se muestran las concentraciones óptimas de metales que pueden determinarse para cada método, referidas a una disolución digerida cuya concentración se expresa en mg/l. Asimismo, en las Tablas 4.5, 4.6 y 4.9 se indican los límites de detección que se alcanzan con las diversas técnicas de espectroscopía atómica, así como la más adecuada para cada elemento concreto.

6.- Ensayos de biodisponibilidad

6.1.- Metales extraíbles en agua

Se sigue el siguiente procedimiento (Norma Din 38 414-4)

Una muestra de suelo de 100 g secado al aire y tamizado por el tamiz de 2 mm se coloca en un recipiente de polietileno de 2000 ml y se le añade 1L de agua destilada. El recipiente se agita en un volteador durante 24 h. La disolución resultante se filtra (45 μm) determinando los metales presentes por las técnicas de espectroscopía atómica descritas previamente.

6.2. Metales extraíbles en EDTA *

Una muestra de 5 gr de suelo, secada al aire y tamizada por un tamiz de luz de malla de 2mm, se extrae con EDTA 0,05M (en forma de sal sódica, a pH=7) durante una hora en recipiente de polipropileno, a temperatura de 20°C ($\pm 2^\circ$) utilizando un agitador mecánico. El extracto resultante se centrifuga durante 10 min a 10000 rpm y se filtra a través de un papel Whatman n° 42. El filtrado se analiza utilizando técnicas de espectrometría atómica. El extracto debe ser almacenado en recipientes de polipropileno a 4°C hasta su análisis.

6.3. Esquema secuencial de Tessier

El protocolo original propuesto por Tessier separa secuencialmente las siguientes fracciones:

- a) *intercambiable*: 1 g de sedimento seco, tamizado y molido se extrae durante una hora con agitación continua, con 8 ml de MgCl_2 1 M a temperatura ambiente.
- b) *unida a carbonatos*: el residuo de la fracción intercambiable se extrae durante 5 horas con agitación continua, con 8 ml de NaOAc 1 M (pH 5 ajustado con HOAc) a temperatura ambiente.
- c) *unida a óxidos de hierro y manganeso*: el residuo de la fracción unida a carbonatos se extrae con 20 ml de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 0.04 M en HOAc 25 % (v/v) a $96\pm 3^\circ\text{C}$ durante 6 horas, con agitación manual
- d) *unida a la materia orgánica*: el residuo de la fracción unida a óxidos de hierro y manganeso se extrae con 3 ml de HNO_3 0.02 M y 5 ml de H_2O_2 al 30 % (ajustado el pH a 2 con HNO_3) a una temperatura de $85\pm 2^\circ\text{C}$ durante 2 horas, con agitación manual. Posteriormente, se añaden 3 ml de H_2O_2 al 30 % (pH 2 con HNO_3), y se calienta a $85\pm 2^\circ\text{C}$ durante 3 horas, agitando manualmente. Después de enfriar, se extrae con 5 ml de NH_4OAc 3.2 M en HNO_3 20 % (v/v) y 4 ml de agua bidestilada desionizada, durante 30 minutos con agitación continua.

* Quevauviller Ph, Lachica M, Barahona E, Gómez A, Rauret G, Ure A, Muntau. 1998. Certified reference material for the quality control of EDTA –and DTPA- extractable trace metal contents in calcareous soil (CRM 600). Fresenius J. Anal. Chem. 360:505-511

- e) *fracción residual*: el residuo se digiere con el mismo procedimiento descrito en el Apartado 4.2.3.2

Las extracciones se llevan a cabo en tubos de centrífuga de polipropileno de 50 ml. Todos los residuos se lavan con 8 ml de agua bidestilada-desionizada, la cual, una vez separada, se desecha. El extractante se separa por centrifugación a 10000 rpm durante 10 min y el sobrenadante se conserva en botes de polipropileno a 4°C hasta su posterior análisis.

En Resumen: Teniendo en cuenta los valores dados en la Tabla 5.1 para los distintos umbrales de contaminación propuestos, los análisis a efectuar serían secuencialmente:

Para una primera investigación: fases 1,2,3 y 5

En caso de superar los valores máximos permitidos dados en la columna 1 se deben realizar además las fases 4, 6.1 y 6.2 (situación 2.1), ó fases 4 y 6 (situación 2.2).

Tabla 5.1.- Tabla resumen de los umbrales de contaminación propuestos para elementos traza.
(Los valores representan concentraciones totales y están expresados en mg/Kg)

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

1.- Valores máximos permitidos

2₁.- Investigación recomendable

2₂.- Investigación obligatoria

3.- Tratamiento necesario (obligatorio)

PN: Valor de intervención para parques naturales y zonas forestales.

AI= Valor de intervención para áreas industriales

<7 = pH 5-7

>7 = pH>7