

EL CONOCIMIENTO DEL SUELO COMO PRINCIPIO BASICO DE LA GESTION DE SUELOS CONTAMINADOS

ROSA CALVO DE ANTA

Dpto. de Edafología. Fac. de biología. Univ. de Santiago

ANTECEDENTES

Aunque la contaminación del ambiente por actividades humanas ha comenzado con la propia historia del hombre es a partir de la revolución industrial, hace aproximadamente 200 años, cuando se produce una fuerte intensificación de este fenómeno, al crearse un gran número de compuestos sintéticos, muchos de ellos de gran estabilidad, y provocarse cambios en los ciclos superficiales de algunos elementos. Utilizando los registros sedimentarios de diferentes partes del mundo se puede reconocer, p.e, un incremento muy fuerte de la contaminación por metales pesados e hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) en las últimas décadas del siglo XIX, fundamentalmente debido a la combustión de carbón para producción de energía. El máximo es alcanzado hacia 1960-70, observándose posteriormente un descenso paulatino de estos compuestos a la vez que un aumento de productos derivados del petróleo. Los hidrocarburos halogenados comenzaron a manifestarse desde 1935-40 intensificando su presencia a partir de la segunda guerra mundial. Los radioisótopos aparecen a partir de 1952, aumentando hasta 1963 y descendiendo posteriormente..., (Müller, 1981).

La obtención de energía en sentido amplio (incluyendo vehículos, calefacciones...) es, qui-

zás, la causa más generalizada de contaminación. En tan solo 20 años, entre 1970 y 1990, el consumo mundial de energía, carbón o fuel, tuvo un incremento próximo al 55% (Allen, 1992). Los impactos más llamativos se relacionan con la combustión de carbones ricos en azufre, con las consiguientes emisiones de SO₂ a la atmósfera, donde más del 50% del S existente es de procedencia antrópica (Stocker y Seager, 1981). Los importantes daños que provocaron las lluvias ácidas sobre bosques y peces en diferentes partes del hemisferio norte generaron una fuerte alarma social y llevaron a las primeras medidas políticas de gestión ambiental, enfocadas a la protección del aire y del agua. En 1972, las Naciones Unidas organizan la primera Conferencia Internacional sobre el Ambiente, en Estocolmo, y elaboran un Programa Ambiental (UNEP). En USA, la Agencia de Protección Ambiental (EPA) define las Sustancias Peligrosas bajo el Acta "Resource, Recovery and Conservation" de 1976 y su enmienda sobre Residuos Sólidos Peligrosos, de 1984 (Manahan, 1991-1994). En la Comunidad Europea se elaboran las listas I (negra) y II (gris) de Sustancias Peligrosas (Directivas EC, 1976, 1981). En general, los criterios adoptados para la elaboración de las listas son: producción del contaminante (en cantidad y distribución geográfica), así como su toxicidad, movilidad y persistencia en el ambiente.

El interés por el suelo, en sentido específico, es bastante posterior al del aire y agua y aún hoy es muy incompleto desde el punto de vista normativo. Antes de 1970 el suelo era considerado en las esferas políticas como un sistema con una capacidad de depuración casi infinita, debido a la escasa o nula percepción sensorial de sus cambios en comparación a los del aire y agua. En 1972, el Consejo de Europa reconoce en la *Carta Europea de Suelos* la necesidad de la protección de este "recurso no renovable". No obstante, hasta hace unos 10 años, este sistema ha sido considerado sólo de forma indirecta a través de las políticas de protección del aire y agua o de gestión de residuos (Directivas sobre residuos, 75/442/EEC; disposición de aceites residuales, 75/439/EEC; Residuos Tóxicos y Peligrosos, 78/319/EEC; protección de aguas freáticas, 80/68/EEC; establecimiento de los efectos de ciertos proyectos públicos y privados sobre el ambiente, 85/337/EEC;...). En 1986 se emite la primera y única reglamentación europea específica para suelos, la Directiva 86/278/EEC, sobre aplicación de lodos en terrenos agrícolas. Al margen de ésta, y de algunas iniciativas de determinados países miembros, aún no existe en el ámbito europeo una regulación sobre la protección del suelo.

En el 4º Programa de Acción Ambiental (1987-1992) (OJC328, 7.12.1987, UE) se reconoce la necesidad de una reglamentación referida a la protección del suelo y se insta a los países miembros a elaborar procedimientos legislativos que promuevan dicha protección, especificándose la conveniencia de llevarla a cabo a través de una aproximación global, es decir, de una coordinación de las distintas políticas sectoriales que puedan influir en la "calidad del suelo". Los objetivos, tal y como se recogen en las *Bases Científicas para la Protección del Suelo en la Comunidad Europea*, son "procurar salvaguardar las propiedades y condiciones que aseguren el cumplimiento de las funciones del suelo...", considerándose como principales funciones: el crecimiento vegetal, la producción de alimentos, la filtración del

agua y la participación del suelo de forma activa en los ciclos biogeoquímicos de los elementos (Barth y L'Hermite, 1987).

En el 5º Plan Ambiental (vigente desde 1993), se establece la necesidad de la prevención y minimización de la generación de residuos, así como de su reciclaje y tratamiento *in situ*.

Distintos países miembros de la Unión Europea han elaborado programas y estrategias de protección del suelo, como la República Federal de Alemania (1985), Francia (1986), Holanda (1987), Reino Unido (1987), Suiza (1987)... En general, la política europea se orienta básicamente hacia las estrategias de prevención dirigidas a las fuentes, es decir, hacia la contaminación de tipo local, como industrias, vertederos, áreas de almacenamiento, etc., incentivándose el desarrollo de tecnologías que mitiguen las emisiones a los suelos y aguas freáticas, generalmente mediante el aislamiento y control. Así, por ejemplo, en Holanda, las medidas de prevención se definen como *Estrategia de Aislamiento, Control y Monitorización* (ICM) (de Haan, 1996).

Para la contaminación difusa las estrategias de aislamiento y control no son adecuadas, por lo que la prevención se enfoca hacia la reglamentación de "emisiones aceptables" que permitan mantener la *calidad del suelo*, es decir el cumplimiento de sus funciones.

Para la diagnóstico y caracterización de la contaminación han sido elaboradas diferentes "guías" o niveles de referencia, como los valores ICRCL del Reino Unido (1987), los propuestos por la EPA (1988), los niveles ABC de Holanda (VROM, 1991) o los más elaborados, establecidos en este país (para metales pesados, As y F) a partir de los valores de fondo en áreas rurales (relativamente) no contaminadas sobre diferentes materiales litológicos (Ewers, 1991). Un inventario similar se ha realizado, para metales pesados, en suelos sobre diferentes tipos de materiales precámbricos y paleozoicos de Galicia (Tabla 1).

Si los valores guía no están perfectamente establecidos, la definición de los valores de

Tabla 1. Variación del contenido de metales pesados en suelos sobre distintos materiales geológicos (horizontes superficiales de suelos forestales "no contaminados" de Galicia) (mediana e intervalos de variación, en mg/kg) (Calvo et al., 1996), niveles ABC de Holanda (Ewers, 1991) y límites para la adición de lodos en suelos agrícolas (R.D.1990).

----- Suelos forestales de Galicia -----						R.D.Lodos				
	Granitos Pizarras	Esquistos	Anfibolitas	Gabros Serpentinitas		A	B	C	(pH<7-pH>7)	
Cu	12 (1-75)	23 (8-64)	26 (3-89)	35 (5-150)	39 (8-73)	541 (5-2778)	15+0.6(L+H)	100	500	50-1000
Zn	44 (5-133)	37 (11-63)	58 (22-132)	61 (21-129)	83 (36-159)	-	50+1.5(2L+H)	500	3000	150-2500
Ni	27 (10-157)	30 (12-55)	40 (7-150)	60 (10-135)	55 (26-100)	1988 (865-2989)	10+L	100	500	30-300
Pb	52 (10-490)	53 (30-75)	45 (15-565)	40 (20-100)	30 (15-70)	-	50+L+H	150	600	50-750
Cr	25 (3-312)	51 (7-84)	55 (8-294)	121 (17-310)	135 (50-270)	6196 (547-31815)	50+2L	250	800	100-1000
Co	30 (10-60)	29 (15-45)	35 (8-105)	43 (25-80)	58 (30-75)	-	20	50	300	
Mn	155 (100-920)	197 (105-480)	535 (105-2325)	725 (100-1705)	1083 (400-1435)	-	-	-	-	-
Hg	-	-	-	-	-	-	0.2+0.0017(2L+H)	2	10	1-16
Cd	-	-	-	-	-	-	0.4+0.007(L+3H)	5	20	1-20

"intervención" está todavía mucho más lejos de poder alcanzarse. En la propuesta holandesa estos umbrales se establecen a partir de experimentos ecotoxicológicos sobre diferentes especies o procesos microbianos (Vegter, 1996). Las experiencias son muy útiles y orientativas, pero no permiten la propuesta directa de estándares de "calidad del suelo", dado que se refieren a una función concreta de un determinado suelo frente a un tóxico específico (p.e. establecimiento de índices de toxicidad respecto al crecimiento de plantas en suelos con Cu, Lexmon, 1980). Dado que el suelo tiene distintas funciones, una evaluación cuantitativa de su calidad exigiría considerar un amplio número de criterios, que no son de aplicabilidad general. Se necesitaría una información completa de todos los contaminantes, de todos sus procesos posibles en todos los suelos (y combinación de propiedades) y de todas sus relaciones dosis-efecto. En el estado

actual de conocimientos es imposible una evaluación cuantitativa generalizada de la calidad del suelo y, sobre todo, el establecimiento de parámetros que garanticen su mantenimiento a largo plazo (de Haan et al., 1989).

En España, las medidas adoptadas a este respecto son muy escasas. En los últimos 20 años se han dictado una serie de leyes generales, como la Ley de Minas (1973), Gestión de RSU (Ley 42/1975), Reglamento de Actividades Tóxicas, Nocivas y Peligrosas (Decreto 2414/61), Ley de Restauración de Suelos de Minas (1982)...etc. En 1986 se elabora la Ley Basica de Residuos Tóxicos y Peligrosos y en 1989 se aprueba el Plan Nacional de Residuos Industriales, cuyo 6º Programa trata del Control y Recuperación de Zonas Afectadas por Vertidos de Residuos Tóxicos y Peligrosos. En 1991 se realiza el Inventario Nacional de Espacios Contaminados y en 1995 se aprueba el Plan Nacio-

nal de Recuperación de Suelos Contaminados, a partir del cual se proponen actuaciones concretas para la elaboración de programas de recuperación de determinados emplazamientos de contaminación industrial. La recuperación de estas áreas no ha sido acometida.

El establecimiento de una reglamentación para la protección del suelo, bien comunitaria, bien de España, como país miembro, es urgente. Tal reglamentación deberá ser lo suficientemente sencilla como para hacerla aplicable y lo suficientemente amplia como para que pueda ser adaptable a las diferentes condiciones y ambientes, lo que requiere tomar en consideración lo esencial de los conocimientos disponibles en cada momento.

EL SUELO FRENTE A LOS CONTAMINANTES

El grado de contaminación de un suelo no puede ser estimado exclusivamente a partir de los valores totales de los contaminantes frente a determinados valores guía. Se hace necesario considerar su *biodisponibilidad* (posibilidad de causar algún efecto, positivo o negativo, sobre un organismo), *movilidad* (o transporte a otros sistemas) y *persistencia*.

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

Las vías de evolución dependen de la naturaleza de los constituyentes activos, distribución y volumen de poros, composición química

de las fases fluidas y de las partículas coloidales, actividad de los organismos..., junto a parámetros físico-químicos tales como pH, potencial redox, fuerza iónica, temperatura,... Esta complejidad dificulta el establecimiento preciso del comportamiento del suelo frente a los contaminantes, sobre todo teniendo en cuenta su gran variedad, la continua producción de nuevas y complejas sustancias y las diferentes interacciones posibles, sinérgicas o antagónicas, en cada sistema y a lo largo del tiempo.

Una rápida revisión de algunos de los principales procesos permite obtener una idea de tal variabilidad y complejidad.

Capacidad de neutralización de ácidos (CNA)

Uno de los ejemplos más llamativos de la importancia de la contaminación del suelo es la deposición atmosférica ácida. El fuerte descenso de las poblaciones de salmónidos en ríos de Escandinavia y otros países de Europa, a principios de los 70, y que, paradójicamente, condujo a la elaboración de políticas orientadas a la protección de Aguas y Aire, fué debida básicamente al incremento de Al disuelto en las aguas como consecuencia del descenso de pH en suelos mal amortiguados. Algo similar puede decirse respecto a los procesos degradativos (muerte, defoliación, decoloración...) en bosques de coníferas de estas zonas (Ulrich et al., 1979).

Frente a la deposición ácida, como frente a otros contaminantes, la variabilidad del suelo se pone claramente de manifiesto. Tal diversidad es fácilmente reconocible si se considera, simplemente, el potencial acidificante de diferentes ácidos naturales (débiles), como el CO₂ o los ácidos orgánicos. En los suelos de zonas áridas, enriquecidos en silicatos, carbonatos o sulfatos de Na, Mg y Ca, la liberación de protones por estos compuestos es muy importante debido a su fuerte ionización a pH superior a 8.0, y lo mismo sucede en medios calcáreos e, incluso, en ambientes neutros o debilmente ácidos, mientras que su fuerza ácida es prácticamente

Procesos de precipitación/disolución

La concentración de un contaminante en disolución puede ser controlada por la formación de precipitados sólidos. Por lo mismo, un contaminante en forma sólida podría sufrir un proceso de disolución en medios en los que no se alcancen condiciones de saturación para dicho compuesto. Los posibles procesos de precipitación/disolución de contaminantes muestran, como los anteriores, una fuerte dependencia de los parámetros físicos y químicos de cada ambiente edáfico.

Considerando condiciones de equilibrio y utilizando valores de constantes de solubilidad se puede establecer la estabilidad o inestabilidad termodinámica de diferentes compuestos bajo unas determinadas condiciones (Garrels y Christ, 1965; Lindsay, 1979...). La aplicación de modelos de equilibrio permite una rápida y sencilla diagnosis, tanto para el cálculo de especies de elementos en disolución como para la predicción de la formación de posibles fases sólidas. Pueden citarse entre los modelos predictivos más utilizados MINEQL (Westall et al, 1976), GEOCHEM (Mattigod y Sposito, 1979), MINTEQA2 (Allison et al., 1990)... etc.

De todas formas, la utilización de modelos

de equilibrio no está exenta de problemas. Por una parte, el propio concepto de equilibrio aplicado a suelos es discutible en algunos casos, sobre todo cuando se usa para realizar predicciones sin datos experimentales o sin una justificación explícita de las consideraciones establecidas, siendo recomendable en muchas ocasiones restringir su uso al cálculo de los equilibrios entre las especies en disolución.

Por otra parte, las reacciones de precipitación/disolución están sujetas a limitaciones cinéticas, por lo que es posible que se formen compuestos termodinámicamente inestables (metaestables), que permanecen en el medio durante largos periodos de tiempo, mientras que la fase considerada estable se encuentra en proporciones muy pequeñas, o no se forma. Por ello, la actividad de un elemento puede estar influenciada por la disolución muy lenta de un compuesto... o la precipitación muy lenta de otro. En muchas ocasiones, y sobre todo en ambientes contaminados, distintas fases sólidas pueden controlar la concentración de un elemento en la disolución, es decir, existir varios procesos y cinéticas de equilibrio. El conocimiento de la cinética de los procesos edáficos, aplicable a las condiciones de campo, es actualmente uno de los temas de mayor interés para la correcta interpretación de la respuesta del suelo

Tabla 3. Algunos modelos estacionarios y dinámicos para la predicción de riesgos de acidificación.

Receptor	Aguas superficiales	Bosques	Aguas freáticas
Nivel I (estacionarios)	Datos empíricos Balance Masa Modelo Henriksen PROFILE	Balance Masas MACAL PROFILE	PROFILE
Nivel II (dinámicos)	MAGIC RAINS/SMART SAFE ILWAS	MAGIC RAINS/SMART SAFE ILWAS RESAM	SAFE MAGIC

frente a los impactos contaminantes. Una revisión es recogida por Sparks y Suarez (1991).

En la práctica otros aspectos dificultan la interpretación. Entre ellos, la posible influencia de los fenómenos de adsorción sobre los equilibrios disolución/precipitación. En el caso de los metales, a bajas concentraciones predominan los equilibrios de adsorción frente a los de precipitación, que ejercen el control de la disolución a concentraciones elevadas de contaminantes (McBride, 1980). Las reacciones de complejación pueden interferir también en los equilibrios sólido/disolución, tendiendo al incremento de una u otra fase según la solubilidad del ligando presente (Alberts y Giesy, 1983). Por último, cabe señalar la variabilidad de posibilidades derivadas de las diferentes condiciones Eh-pH de los suelos, dada la influencia directa de estos parámetros sobre los procesos de disolución/precipitación.

Un estudio realizado en Galicia en suelos contaminados por actividades mineras de extracción de Cu permite ilustrar algunos de los aspectos señalados. El contenido total de Cu oscila entre 500 y 2325 mg/kg, es decir de 50 a 400 veces el nivel de fondo obtenido en un suelo seleccionado como referencia (tabla 4). La concentración de sulfatos en la disolución del suelo varía entre 10^{-2} y 10^{-3} M y el pH entre 3.0 y 5.0. Aplicando directamente modelos de equilibrio disolución-precipitación, a partir de constantes características de minerales de tipo oxisulfato, la concentración de Cu en la disolución debería oscilar entre 10^{-3} y 1 M. Si se considera el efecto complejante de la materia orgánica y se toman los valores de la solubilidad del "Cu-suelo" dados por Lindsay (1979) las concentraciones variarían entre 10^{-3} y 10^{-7} M, descendiendo muy fuertemente con el pH. Sin embargo, la pendiente de la ecuación obtenida a partir de datos empíricos no se ajusta al modelo definido por este autor (Fig.2), lo que implica que otros procesos edáficos, además de la formación de complejos organometálicos, como los procesos de cambio iónico y la precipitación(có)/adsorción superficial sobre formas no cristali-

nas, ejercen conjuntamente un control del equilibrio en la disolución (Tabla 4).

Procesos de adsorción/desorción

Dado que los suelos presentan coloides cargados, negativa o positivamente, permanente o pH dependiente, y teniendo en cuenta la elevada superficie específica de tales coloides, el porvenir de los contaminantes iónicos en el suelo puede ser muy diferente según el contenido y naturaleza de estos constituyentes y los parámetros físico-químicos que influyen sobre ellos. Metales y metaloides, aniones inorgánicos y ciertas moléculas orgánicas (herbicidas catiónicos, como paraquat y diquat, o aniónicos como 2,4 D o 2,4,5 T), pueden ser adsorbidos sobre coloides orgánicos e inorgánicos, como compuestos húmicos, aluminosilicatos cristalinos y amorfos, carbonatos y óxihidróxidos de Al, Fe y Mn. Así mismo, las superficies bacterianas pueden funcionar muy eficazmente en la retención de cationes debido a su abundancia y ubicuidad, así como a su elevada superficie específica, de carácter aniónico (Beveridge et al., 1995). Muchos contaminantes orgánicos no iónicos, como hidrocarburos clorados poco volátiles y plaguicidas, pueden ser adsorbidos sobre polímeros húmicos por mecanismos tanto físicos como químicos.

Para describir el comportamiento de la adsorción de iones suele utilizarse un modelo de complejación superficial. Los, denominados, complejos de *esfera externa* son característicos de iones con tendencia a hidratarse, que constituyen con la superficie una asociación de ion difuso en respuesta a fuerzas electrostáticas. Las reacciones son rápidas y reversibles, permitiendo el remplazamiento entre iones (reacciones "de cambio"). El orden de remplazamiento relativo de los iones depende de su nº de oxidación, del radio del ión hidratado y de la concentración de otros iones en la disolución. En los complejos de *esfera interna* el ión se enlaza con la superficie del suelo, sin existir agua de hidratación. La energía de adsorción es mucho

(Cavallaro y McBride, 1980), dado que la hidrólisis de estos cationes se produce aproximadamente a pH 6 y 8, respectivamente, y lo mismo puede decirse respecto a las variaciones en el mecanismo de retención del Zn, cambiabile a bajo pH y adsorbible a valores superiores a 5.5, cuando comienza a producirse su hidrólisis. No obstante, en presencia de ligandos orgánicos se podría producir un incremento de la solubilidad de los cationes metálicos con el pH debido a la competitividad efectiva ejercida con las superficies oxídicas y formación de complejos solubles (Baham y Sposito, 1986).

Para contaminantes aniónicos los mayores valores de adsorción se producen, naturalmente, a pH ácidos (fig.3).

Además del pH, el potencial redox puede afectar en gran medida los procesos de adsorción. Ejemplos suficientemente bien conocidos son los que afectan al estado óxido-reducción del Fe y Mn, favoreciéndose la adsorción superficial en ambientes oxidantes tendentes a la precipitación de óxidos de FeIII y MnIV, frente a los reducidos, en los que estos elementos son más móviles y con escaso poder de adsorción. Los cambios en los estados redox de estos dos metales puede tener un importante efecto dominó de muchos contaminantes, metálicos y no metálicos (As, Se, fosfatos...). El Eh puede afectar también al propio contaminante. Por ejemplo, el Cr(VI) es muy móvil (y tóxico) como anión, mientras que el Cr(III) es relativamente insoluble y se adsorbe fuertemente sobre las superficies, además de ser menos tóxico. El Se(VI) es más móvil que el Se(IV), que por el contrario es más tóxico.

Para la descripción de las reacciones de adsorción se utilizan usualmente modelos empíricos, como el coeficiente de distribución, Kd, (relación entre el ión adsorbido y en disolución) y las isotermas de adsorción de Freundlich y Langmuir, que suelen dar resultados satisfactorios en situaciones simples y con bajas concentraciones del contaminante. Otros modelos realizan una descripción molecular de la adsorción usando una aproximación a condicio-

nes de equilibrio y utilizando valores de propiedades termodinámicas. Algunos ejemplos de estos modelos son el de *capacitancia constante* (Stumm et al 1980), *capa difusa*, *triple capa* (Davis et al, 1978). Los modelos de adsorción electroquímica se adaptan a un amplio rango de condiciones, pero la adsorción no siempre se restringe a las superficies externas del sorbente; es el caso de la formación de un precipitado superficial o disolución sólida o, en general, cuando tiene lugar una difusión al interior de los poros del sólido, dando origen a procesos de occlusión difícilmente reversibles (Fig.4)

Existen varios programas de cálculo que pueden ser utilizados, como MICROQL (Westall, 1979), FITEQL (Westall, 1982), MINTEQ (Allison et al., 1990), SOILCHEM (Sposito y Coves, 1988), HYDRAQL (Papelis et al., 1988), TRANQL (Cederberg et al., 1985), HYDROGEOCHEM (Yeh y Tripathi, 1990) etc. Una revisión ha sido realizada por (Goldberg, 1995). De todas formas, la utilización de estos modelos para la realización de interpretaciones predictivas también ha sido discutida. Al cuestionamiento acerca del estado de equilibrio de los suelos, y más de los ambientes con perturbaciones recientes de contaminación, se añade la complicación debida a posibles procesos de precipitación y las variaciones sobre los modelos cuando se consideran residuos con mezclas aleatorias de diferentes tipos de contaminantes, que pueden interferir entre sí (efecto "co-waste", McLean y Bledsoe, 1996).

La coprecipitación durante la formación de minerales secundarios, incluyendo los oxihidróxidos de Fe, Al y Mn, puede ser un mecanismo de retención muy importante para metales. Así, la precipitación de ferrihidrita puede actuar como sumidero eficaz tanto para metales pesados como para aniones como HPO_4^{2-} o H_2PO_4^+ y AsO_4^{3-} . La coprecipitación de los metales traza sobre los carbonatos (sobre todo CaCO_3) es muy importante en suelos semiáridos y sobre suelos formados sobre calizas. En el caso del Cd la precipitación de CdCO_3 puede ser acompañada por la quimisorción de

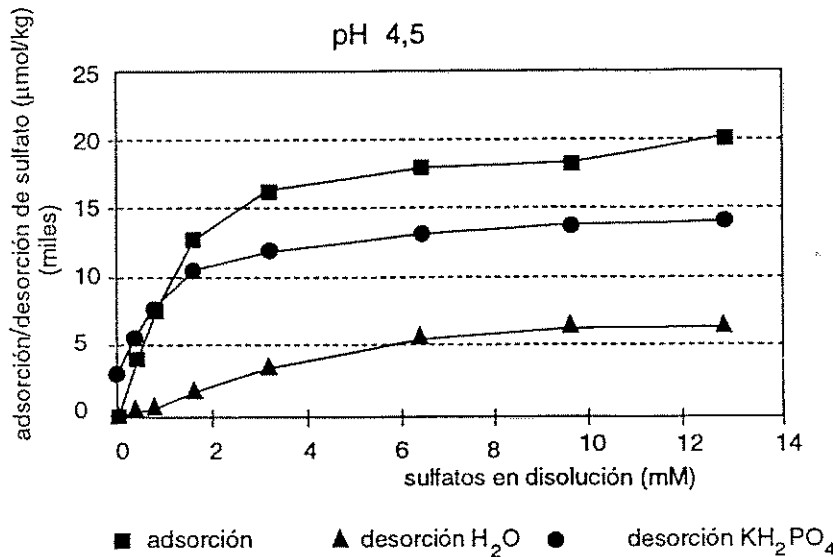


Fig.4. Isothermas de adsorción y desorción de sulfatos de un horizonte B ferrálico de Galicia (Camps et al, 1996).

Cd y reemplazamiento del Ca, por sustitución isomórfica, en el cristal de calcita. Se trataría de una mezcla estable de dos compuestos, CdCO_3 y CaCO_3 , o disolución sólida (Alloway y Ayres, 1993). La concentración del contaminante, en este caso del Cd, influye sobre el predominio de los procesos de adsorción sobre la caliza pre-existente o de los de precipitación como CdCO_3 (McBride, 1980). Algunos estudios recientes señalan que muchos datos que se interpretan normalmente usando modelos de adsorción son realmente procesos de disolución sólida (Miller et al., 1986).

El estado de conocimiento respecto a los procesos de adsorción específica es todavía limitado, de modo que no es posible predecir totalmente las posibles reacciones superficiales de un contaminante en un sistema edáfico. Sería necesario establecer mejor la superficie reactiva de las arcillas, oxihidróxidos de metales y compuestos húmicos presentes en cada suelo y, así y todo, dado que varios procesos pueden operar simultáneamente, se debería poder calcular mejor la distribución entre todas las reacciones

químicas conocidas. A causa del amplio abanico de características de suelo y formas en que los contaminantes iónicos pueden ser añadidos, la evaluación de la importancia de la adsorción debe establecerse específicamente para cada ambiente, tipo de suelo y residuo.

La cinética es, nuevamente, otro factor de complicación dado que para algunos procesos, sobre todo cuando hay difusión, puede ser extremadamente lenta, observándose frecuentemente fenómenos de histéresis entre las reacciones de adsorción y desorción (Fig.4 y 5). Por ello, la interpretación de los datos experimentales realizados a tiempo de contacto fijo para una mezcla compleja de iones puede causar serias dificultades.

Los contaminantes orgánicos no polares (como PAHs, DDT y pesticidas organoclorados) son poco solubles, pudiendo adsorberse por *enlaces hidrofóbicos* sobre los materiales húmicos, de modo que tienen tendencia a quedar retenidos en la superficie del suelo (Chiou, 1989). El coeficiente de partición octanol/agua es una medida de la hidrofobicidad de las mo-

el caso de los productos de oxidación microbiana de los PAHs (benzo pyrenos), de carácter carcinogénico (Doelman, 1992).

No obstante, existen muchos contaminantes orgánicos, sobre todo organoclorados, fuertemente persistentes en suelos, como DDT, PCBs y PCDDs, o con muy baja cinética de degradación (Howard, 1991). Entre ellos cabe destacar la elevada estabilidad de los compuestos con varios enlaces C-Cl para los que, en los últimos años, se han encontrado especies capaces de adaptarse y actuar enzimáticamente sobre ellos, por lo que están siendo utilizadas en técnicas de bioremediación (Norris et al., 1994).

Además de los fenómenos de degradación, los organismos pueden jugar un papel esencial como agentes de adsorción superficial, mencionados anteriormente, así como de solubilización, precipitación, absorción... o transformación de sustancias inorgánicas. Así por ejemplo, ha sido ampliamente demostrada la influencia de determinados tipos de microorganismos, como *Thiobacillus ferroxidans* (Temple y Colmer, 1951), en la oxidación de sulfuros y producción de aguas ácidas, con la consiguiente solubilización de metales pesados. Estas bacterias pueden acelerar hasta un millón de veces la lenta velocidad de oxidación en condiciones abióticas (Singer y Stumm, 1970). Este poder catalizador de los procesos de solubilización inducidos por los microorganismos ha sido reconocido y eficazmente aprovechado para facilitar la extracción por lixiviación de metales, como uranio, cobre, oro..., presentes como trazas en muchos sulfuros.

Así mismo, la concentración de contaminantes en la disolución del suelo puede ser reducida por procesos de bioextracción y precipitación microbiana que pueden ser utilizados como mecanismos de limpieza o recuperación de sedimentos, lodos residuales, áreas industriales y mineras... Los mecanismos de precipitación microbiana pueden ser muy diferentes, desde adsorción superficial, procesos de transformación y producción de sustancias metabólicas extracelulares que forman con los

metales compuestos insolubles (como la reducción respiratoria de sulfato y formación de sulfuros metálicos o la degradación de fósforo orgánico y liberación de fosfatos y precipitación de fosfatos metálicos en las superficies celulares), formación intracelular de precipitados de Fe o Mn..., etc. La propia reducción bacteriana de algunos elementos traza a su estado elemental puede originar su precipitación, como es el caso del Se (Olson, 1986).

En muchas ocasiones las transformaciones biológicas tienen significativas implicaciones en los efectos de los tóxicos sobre el hombre y otros seres vivos. Es el caso de los procesos de reducción y biometilación de Hg y As (Wood, 1974, Craig, 1980...) en sedimentos anaeróbicos, probablemente como mecanismos microbianos de detoxificación, pero que pueden causar un incremento notable de la toxicidad para otros organismos. Incluso cuando estos elementos se encuentran en formas muy poco solubles, como el HgS, los microorganismos pueden actuar previamente como agentes de solubilización, oxidando los sulfuros. El caso de la formación de metil y dimetil mercurio en la Bahía de Minamata, en Japón, fue de gran notoriedad por el elevado número de víctimas que produjo. Una síntesis de la intervención microbiana en ciclos biogeoquímicos de suelos de estuario se recoge en la fig.7.

EL INTERÉS DE LOS ESTUDIOS DE ESPECIACIÓN

De todo lo recogido anteriormente se deduce lo poco adecuada que resultaría una reglamentación basada exclusivamente en los contenidos totales de contaminantes en suelos, considerados de forma generalizada. Estos datos son importantes para caracterizar vertical y horizontalmente la contaminación y medir cambios a lo largo del tiempo, pero no dan una idea de la distribución de las especies químicas, concepto clave en la comprensión del efecto de los contaminantes en el ambiente, y que fué

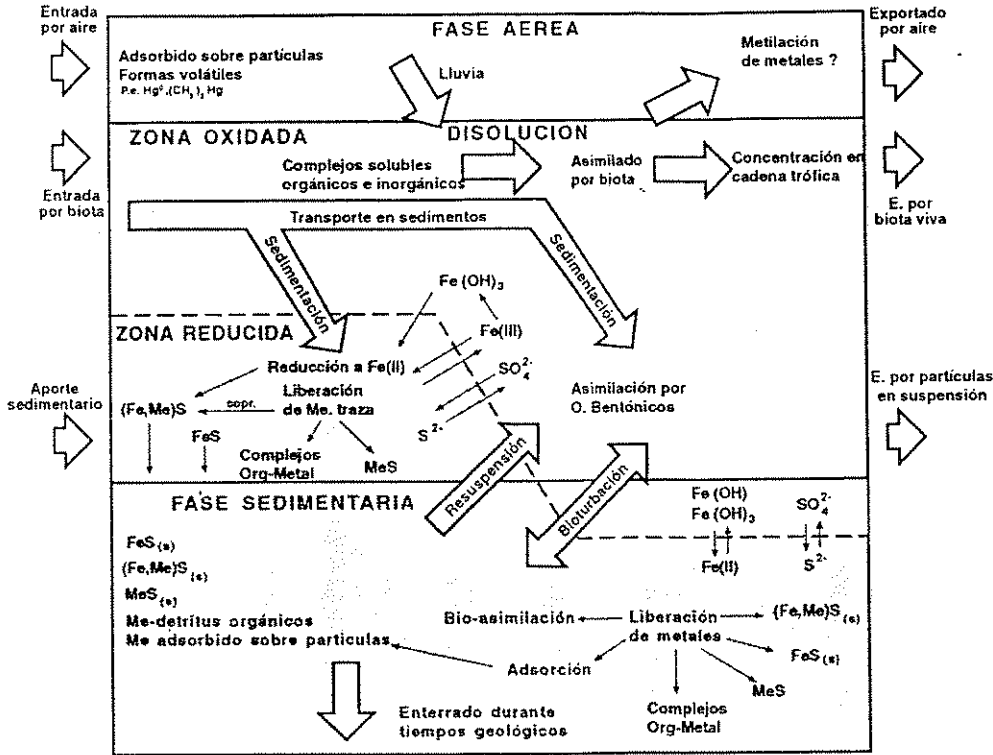


Fig.7. Principales procesos en ciclos biogeoquímicos de metales en sedimentos y suelos (Nelson, 1977).

tema monográfico de una de las Conferencias de Dahlem (Bernhard et al., 1986).

Una mejor aproximación se obtiene aplicando técnicas de fraccionamiento de contaminantes en el suelo, desde formas solubles y cambiables... a las ligadas con mayor o menor energía a los diferentes constituyentes. Se han descrito numerosos procedimientos que utilizan técnicas de extracción, selectiva o secuencial (bien en el conjunto de la fracción $<2mm$ o en las fracciones más finas), con agentes extractantes de fuerza creciente, desde disoluciones salinas muy diluidas a ácidos débiles, bases, compuestos quelantes, disoluciones oxidantes, reductoras..., así como obtención de lixiviados por actividad biológica, medidas de hidrofobicidad, en el caso de compuestos orgá-

nicos no polares,... etc. (Leschber et al, 1984; Calvet et al., 1990). Son procedimientos no exentos de problemas, dado que los agentes extractantes no son absolutamente específicos para una fracción ni universales para todos los tipos de suelo, además de que algunos pueden actuar sobre los materiales generando "artefactos" o respuestas artificiales. No obstante, son operativos y permiten aproximaciones útiles. La fracción soluble y la extraída con disoluciones salinas poco enérgicas son, en teoría, las más adecuadas para simular la disolución del suelo, las concentraciones más fácilmente bioasimilables y las potencialmente más móviles. Las restantes fracciones permiten realizar discusiones acerca del mayor o menor potencial de la fase sólida para influir en la fase líquida,

dependiendo de otros factores del medio, actuales y futuros.

Se han propuesto, también, métodos de especiación de contaminantes en las fases fluidas, fundamentalmente para metales y aniones inorgánicos. Muy frecuentemente los modelos utilizados consideran exclusivamente las formas monoméricas solubles y olvidan la importancia que pueden llegar a tener las fracciones coloidales, en suspensión, sobre la contaminación de acuíferos. Una completa especiación de las fases fluidas debería considerar las formas poliméricas, los complejos coloidales y las especies solubles, libres (en distintos estados de oxidación según el elemento o el compuesto) o complejadas. En el caso de los metales, los ligandos complejantes pueden ser orgánicos (compuestos alifáticos, aromáticos y aminoácidos de bajo peso molecular, y también los constituyentes solubles de los ácidos fúlvicos) e inorgánicos (SO_4^{2-} , Cl^- , OH^- , PO_4^{3-} , CO_3H^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , F^- , etc.).

No existe una metodología convencional, ampliamente admitida, para la especiación de las fases fluidas, que suele realizarse por una combinación de métodos empíricos de filtración (para separar formas coloidales) y separación mediante resinas complejantes o quelantes, y modelos de cálculo que consideran datos termodinámicos de diferentes especies monoméricas inorgánicas en equilibrio. Existen constantes de formación para varios complejos (Martell y Smith, 1974-1982; Lindsay, 1979; Nordström y Muñoz, 1985). Actualmente se están obteniendo directamente datos de concentración de algunas especies por técnicas de cromatografía iónica.

La complejación orgánica no está tan bien definida como la inorgánica ya que es difícil identificar el gran número de compuestos orgánicos posibles, sobre todo, los que resultan de combinaciones entre ellos (Alberts y Giesy, 1983) y no se dispone de los datos termodinámicos necesarios. Modelos utilizados para cálculos de especiación son, entre otros, GEOCHEM (Mattigod y Sposito, 1979),

SOILCHEM (Sposito & Coves, 1988), MINTEQA2 (Allison et al., 1990),...

La especiación de la fase líquida es enormemente útil si se tiene en cuenta que muchos elementos presentan un grado de toxicidad variable según la especie en que se encuentren. Además, los modelos utilizados permiten establecer tendencias o, incluso, hacer predicciones respecto a las relaciones de la disolución y la fase sólida del suelo, la biosfera y la hidrosfera ante posibles cambios del ambiente, como pH, Eh, fuerza iónica, concentración de ligandos... etc.

Para evaluar el transporte de metales en suelos se están desarrollando últimamente diferentes modelos cinéticos, ecuaciones de primer orden, de segundo orden, ecuación de Elovich, ecuación de difusión parabólica, etc. (Sparks, 1989). Estos modelos explican comportamientos observados en la movilización de algunos contaminantes que no se comprendían suficientemente por consideraciones exclusivamente termodinámicas.

En Galicia se han realizado algunos estudios que permiten reconocer la complejidad del conjunto de reacciones que pueden afectar la movilización de un tóxico y valorar el interés de los estudios de especiación. Uno de los casos es el del aluminio, el metal más abundante de la corteza, que aparece originalmente como aluminosilicato. La relativamente baja solubilidad de los aluminosilicatos primarios y secundarios y la alta afinidad de las superficies por Al causa una baja liberación a las aguas superficiales de este elemento, que en su mayoría es retenido en los horizontes A y B del suelo. Sin embargo, dado que el contenido total de Al es muy grande, las perturbaciones en el tipo de alteración provocadas por contaminación acidificante pueden causar grandes incrementos en la movilidad del Al hacia aguas naturales.

En suelos forestales de Galicia el contenido de Al es próximo a un 10% en el horizonte A. La mayor parte de este valor total no es reactivo, tanto para reacciones químicas como biológicas. La fracción reactiva ("Al libre") es de 1-2% del total y está constituida por formas precipita-

das de mayor o menor cristalinidad, adsorbidas a las superficies de cambio de materia orgánica y arcillas, complejadas con compuestos húmicos..., formas que puede diferenciarse por métodos operativos de extracción (Fig.8). La mayor cantidad de Al libre se registra en horizontes superficiales de suelos con caracter *ándico*, sobre rocas básicas, siendo los complejos Al-MO la fracción predominante, que condiciona, incluso, una disminución del Al cambiante, frente a lo observado en suelos sobre materiales graníticos en los que el Al de cambio supera el 65 %.

La forma más disponible de Al es, evidentemente, la soluble, que constituye una pequeña fracción respecto al valor total. Potencialmente todas las formas podrían controlar la disolución, sin embargo dado que la cinética de liberación de Al desde minerales primarios cristalinos es muy lenta, lo más probable es que la concentración de Al en disolución dependa básicamente de la "fracción libre". La concentración de Al en la fase acuosa de los suelos forestales de Galicia varía con el pH, pudiendo alcanzar valores superiores a 1 mg.L^{-1} . Además del pH otros factores, como la presencia de complejantes orgánicos, aumentan la movilidad, como se pone de manifiesto a partir de los datos de especiación de la fase fluida. El método utilizado (Driscoll, 1984) permite separar formas en suspensión >0.45 micras, formas solubilizables por ácidos y formas solubles monoméricas, orgánicas (AlnL) e inorgánicas (AlL), estas últimas diferenciadas a partir del programa de cálculo SOLMINEQ-88 (Kharaka et al, 1989) en las siguientes especies: Al^{3+} ; (Al-OH): $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_3^0$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$; (Al-F): AlF^{2+} , AlF_2^+ , AlF_3^0 , AlF_4^- ; (Al-SO₄) (Fig.8)

Los complejos solubles, inorgánicos Al-F y orgánicos Al-MO (AlnL), y los polímeros mayores de 0.45 micras, constituyen el Al móvil de los horizontes superficiales de estos suelos forestales. El control de la concentración en disolución es ejercido probablemente por complejos organometálicos junto a filosilicatos 1:1

de baja cristalinidad. En los horizontes B y C se produce una precipitación como gibbsita, caolinita..., minerales que ejercen el control en estos horizontes (Calvo de Anta y Macías, 1993).

La precipitación de los complejos húmicos, en superficie, el descenso de F en la disolución de los horizontes profundos (debido al fuerte poder de fijación de aniones en los suelos de Galicia) y, fundamentalmente, el incremento del pH con la profundidad, provocan una escasísima movilización del Al hacia las aguas fluviales, en donde aparece en forma monomérica hidroxilada (Al-OH).

En medios acidificados la situación es muy diferente. Así, por ejemplo, al contacto con aguas de escorrentía provenientes de escombreras ricas en sulfuros de Cu y Fe, fuertemente ácidas (pH próximo a 2) y con altos contenidos de sulfatos (hasta de 3000 mg.L^{-1}), la concentración de Al en disolución puede alcanzar valores superiores a 70 mg.L^{-1} , distribuido entre especies de Al libre (Al^{3+}) y complejos Al-SO₄ (Fig.9). El control parece ser ejercido por la precipitación de minerales de tipo hidroxisulfato (basaluminita, alunita, jurbanita...). La identificación de algunos de estos minerales en la fracción arcilla de los suelos afectados puede ser interpretada como una validación de la aplicación de los modelos predictivos de estabilidad, lo que se revela de gran utilidad dada la necesidad de predecir riesgos generalizados de contaminación de ríos en amplias áreas sometidas a deposición ácida.

BOMBAS QUÍMICAS

Si el contenido total de un compuesto tóxico en el suelo y su distribución en diferentes formas sólidas y en disolución permite una valoración de la situación actual de la contaminación y un análisis de riesgos hacia otros sistemas, la decisión final con respecto a la protección del suelo y definición de "inmisiones máximas permitidas" debe tener en cuenta que la capacidad de amortiguación no debe consi-

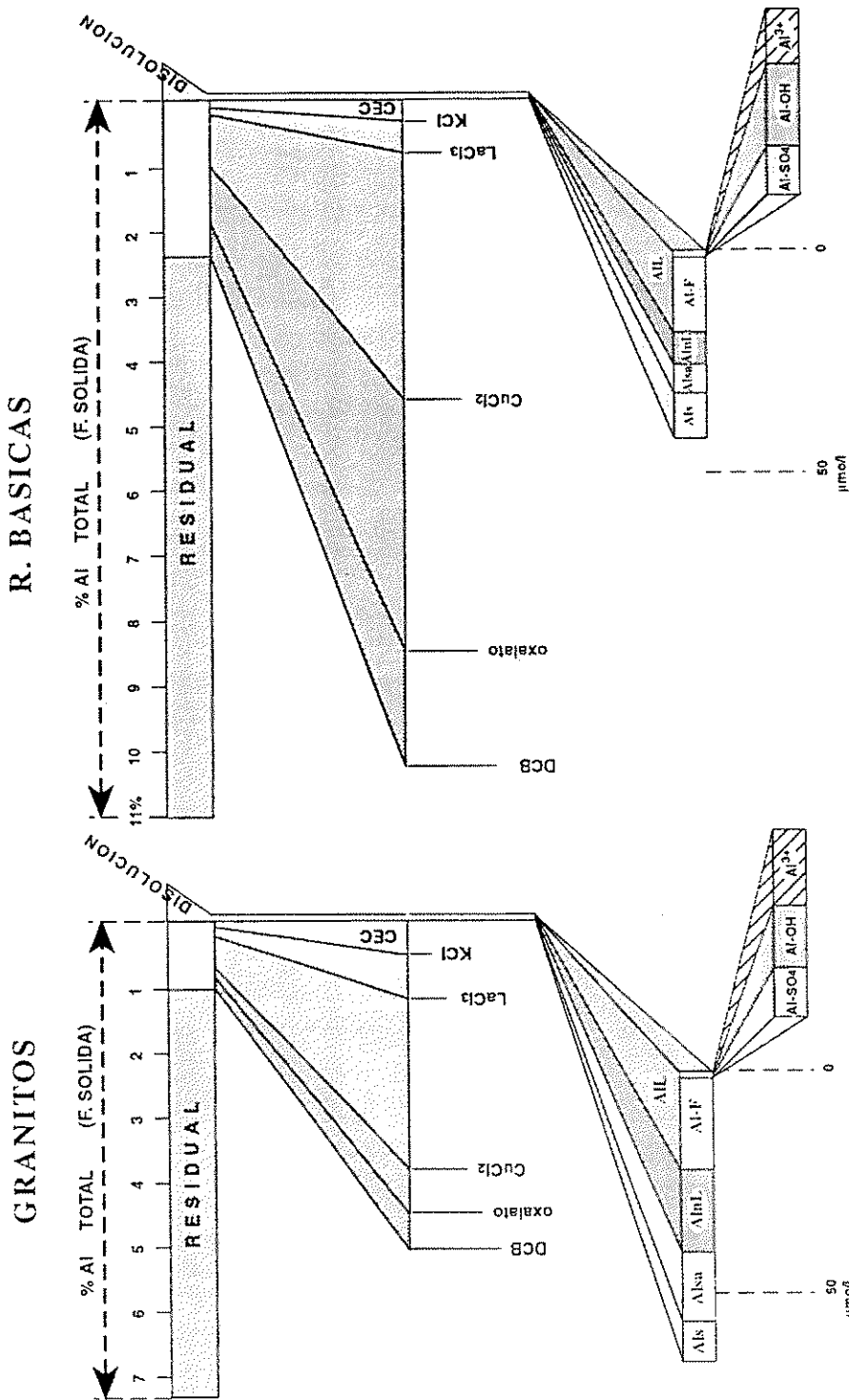
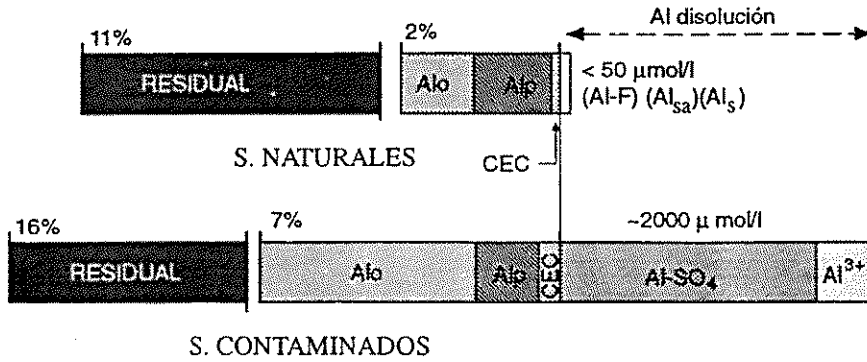


Fig.8. Esquema simplificado de la especiación de Al (fracción sólida y soluble) en horizontes A de suelos forestales de Galicia sobre diferentes materiales geológicos (Alvarez Rodriguez y Calvo de Anta, 1992).

a)



b)

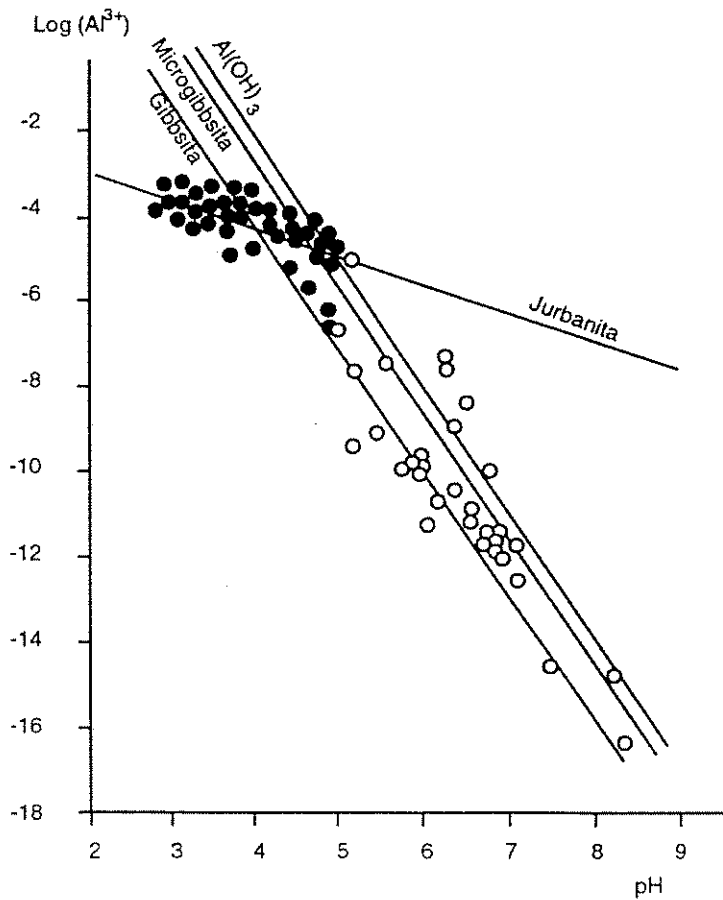


Fig.9 (a): Especiación de Al en disolución de suelos de Galicia contaminados con aguas ácidas de mina; (b): diagrama de estabilidad mineral para gibbsita (Hemingway et al., 1978, caolinita (Kittrick, 1966) y jurbanita (Nordstrom, 1982) (Perez Otero y Calvo de Anta, 1992).

derarse ilimitada y que, además, pequeñas modificaciones en determinados parámetros del ambiente podrían generar grandes variaciones de comportamiento y afectar gravemente al estado de los sistemas. Una bomba química ha sido definida como *la cadena de acontecimientos que resultan de la retrasada y repentina presencia de efectos perjudiciales debidos a la movilización de sustancias químicas almacenadas en suelos y sedimentos en respuesta a lentas alteraciones del ambiente* (Stigliani, 1988)(fig.10). Un sencillo ejemplo acerca de las transformaciones que pueden sufrir los contaminantes con el tiempo se ha observado en las proximidades a una industria de producción de acero en Galicia. En dos análisis realizados en el transcurso de 15 años, la fracción disponible en los suelos cercanos incrementó drásticamente (Tabla 5).

Tomando como base el concepto de Desarrollo Sostenible, y teniendo como idea generalizada la necesidad urgente de coordinar la protección del suelo a nivel internacional, el Ministerio Holandés de Planificación Ambiental (VROM) y una comisión del IIASA (Instituto para Analisis de Sistemas Aplicados) de Austria, inician el programa "Chemical Time Bombs in Europe" (CTBs), patrocinado por la Fundación para el Ecodesarrollo "de Holanda (1990). A partir de esta iniciativa se realizaron

varias sesiones de trabajo (Budapest, 1990; Polonia, 1991; Uppsala, 1991; Valencia, 1992; Moscú 1992; Postdam, 1992...) para diferentes regiones, el área del Danubio, del Báltico, países nórdicos... etc.

Los parámetros considerados como principales o posibles desencadenantes de los cambios futuros podrían ser: modificaciones fuertes del pH, modificación de temperatura, humedad, potencial redox, descenso de la materia orgánica, incremento de la concentración salina, incremento de la cantidad de ligandos naturales y sintéticos capaces de dar complejos solubles, perturbaciones mecánicas (erosión, soliflucción, deterioro de la estructura, compactación, dragados, bioturbación...). Las causas posibles de tales modificaciones podrían incluir, entre otras, el incremento de los niveles de CO₂ y otros gases que crean el efecto invernadero, modificaciones del régimen hidrológico y del nivel del mar, incremento del ozono troposférico, cambios de uso y manejo del suelo....

El establecimiento de riesgos en cuanto al concepto de CTBs está todavía escasamente desarrollado. El objetivo de realizar una cartografía de "vulnerabilidad" de los suelos de Europa a escala 1:5M (proyecto SOVEUR), entendiéndose por vulnerabilidad el riesgo a decaer en el cumplimiento de sus funciones (Tabla 6) exige

Tabla 5. Valores medios de Mn en suelos del entorno a una industria de carburos metálicos en Cee (La Coruña).

cm	Muestras con >1000 mg/kg			Muestras con <400 mg/kg		
	Cultivos	Praderas	Bosques	Cultivos	Praderas	Bosques
0-10	3580	3636	2608	244	300	126
10-20	2190	2815	659	300	362	99

	Mn inerte	Mn fácilmente reducible
1976	53%	47%
1991	15%	85%

Tabla 6. Parámetros relevantes en la determinación de la vulnerabilidad de los suelos a los procesos de eutrofización (N/P), dispersión de metales pesados y compuestos orgánicos (M⁺/org) y acidificación (Klijn, 1991)

	N/P	M ⁺ /org.	H ⁺
MATERIAL ORIGINAL			
Contenido de CaCO ₃	-	-	-
Contenido de silicatos alterables	-	-	-
Textura (arcilla, limo)	-	-	-
SUELO			
Textura (arcilla, esp. Fe y Al)	-	-	-
Oxi-Hidroxidos de Fe y Al	-	-	-
Prof. de decalcificación	-	-	-
% de materia orgánica	-	-	-
Nivel de la capa freática (condiciones redox)	-	-	-
AGUAS SUPERFICIALES Y FREATICAS			
Fluctuaciones de la capa freática	-	-	-
Dirección y velocidad de flujo	-	-	-
Calidad del agua	-	-	-

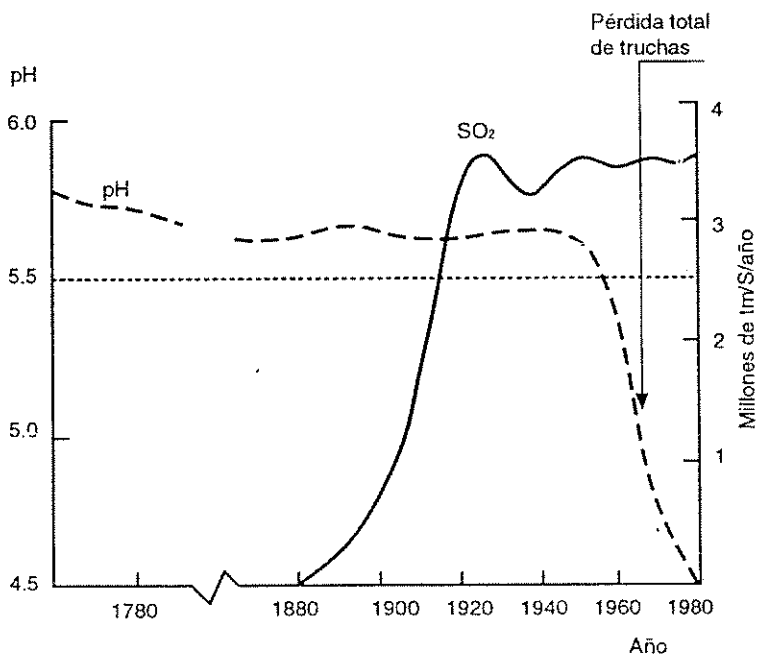


Fig.10. Evolución del pH, emisiones de SO₂ y extinción de peces en el lago Gran Moose, en el estado de Nueva York (Stigliani, 1988).

- samples. *Geochem. et Cosmochim. Acta*, 42:1533-1543.
- HOWARD, P.H. (1991).- *Handbook of Environmental Degradation Rates*. Lewis Publ. INC. Michigan. 725 pp.
- ICRCL.1987. Interdepartamental Committee on the Redevelopment of Contaminated Land. *Guidance on the Assessment and Redevelopment of Contaminated Land*". ICRCL Guidance Note 59/83, 2nd edn, DoE, London.
- JURY, W.A., WINER, A.M., SPENCER, W.F. y FOCHT, D.D. (1987).- Transport and transformations of organic chemicals in the soil-air-water ecosystem. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 99: 120-164.
- JURY, W.A. (1993).- Volatilization of organic chemicals from soil. En: Schulin, R., Desaules, R., Webster, R. y von Steiger, B. (eds). *Soil Monitoring, Early Detection and Surveying of Soil Contamination and Degradation*. Birkhäuser Verlag. Basel. 362pp.
- KHARAKA, Y., GUNTER, W., AGGARWAL, P., PERKINS, E. y DEBRAAL, J. (1989).- *Solmineq.88: A Computer program for Geochemical Modelling of water-rock interactions*. U.S. Geological Survey. Denver.
- KITTRICK, J.A. (1966).- Free energy of formation of kaolinite from solubility measurements. *The American Mineralogist* 51, 1457-1466.
- KLIJN, F. (1991).- *Environmental Susceptibility to Chemicals: from Processes to Patterns, with Special Reference to Mapping Characteristics and Spatial Scales. Soil Vulnerability to Pollution in Europe*. Batjes, N.H. y Bridges, E.M. (eds). ISRIC.1991.
- LANDNER, L. (Ed.) (1986).- Speciation of Metals in water Sediment and Soil Systems. *Lecture Notes in earth Sciences*, 11. Springer-Verlag. Berlin, 190pp.
- LESCHBER, R. DAVIS, R. y L'HERMITE, P. (1984).- *Chemical Methods for Assessing bio-available metals in sludges and soils*. Commission of the European Communities. Elsevier Applied Sci. Publ. London. 96 pp.
- LEXMON, TH.M. (1980).- The effect of soil pH on copper toxicity to forage maize grown under field conditions. *Netherlands Journal of Agricultural Science*, 28:164-183.
- LINDSAY, W. (1979).- *Chemical equilibria in soils*. John Wiley & Sons (ed.). Inc. New York, 449 pp.
- LYMAN, W.J., REEHL, W.F. y ROSENBLATT, D.H. (1982).- *Handbook of Chemical property Estimation Methods*. McGraw-Hill, New York.
- MANAHAN, S.E. (1994).- *Environmental Chemistry* (6th edition). Lewis Publ, Chelsea, Mich. 810 pp.
- MANZIONE, M.A. y MERRILL, D.T. (1989).- *Trace Metal Removal by Iron Coprecipitation: Field Evaluation*. Electric Power Research Institute Report EPRI-6438, Palo Alto, CA, USA.
- MARTELL, A.E. y SMITH, R.M (1974-1982).- *Critical Stability Constants*, 5 Vols., Plenum Press. New York.
- MATTIGOD, S.V. y SPOSITO, G. (1979).- Chemical modeling of trace metals equilibrium in contaminated soil solutions using the computer program GEOCHEM. En: E.A. Jenne (ed.), *Chemical Modeling in Aqueous Systems*. ACS n° 93, Am. Chem. Soc., Washington, D.C.
- MCBRIDE, M.B. (1980).- Chemisorption of Cd²⁺ on calcite surfaces. *Soil Sci. Soc. Am.J.*, 44: 26-28.
- MCLEAN, J.E., y BLEDSOE, B.E. (1996).- Behavior of Metals in Soils. En: J. Russell Boulding (ed.). *EPA Environmental Assesment Sourcebook*. Ann Arbor Press, Inc. Chelsea, Michigan, pp. 19-55.
- MILLER, J.W., LOGAN, T.J. y BINGHAM, J.M. (1986).- The adsorption of phosphate on aluminum: a solid solution model. *Soil Science Soc. of Am. J.*, 50. 609-616.
- MÜLLER, G. (1981).- Heavy metals and other pollutants in the Environment. A

- chronology based on the analysis of dated sediments. En. proc. *Int. Conf. Heavy Metals in the Environment*, Amsterdam, ed. W.H.O. Ernst, pp 12-17. Edinburgh: CEP Consultants.
- NELSON, M.B., DAVIS, J.A., BENJAMIN, M.M. y LECKIE, J.O. (1977).- *The role of iron sulfides in controlling trace heavy metals in anaerobic sediments: oxidative dissolution of ferrous monosulfides and the behavior of associated trace metals*. Report CEEDO-TR-7-13. Civil and Environmental Engineering Development Office, Air Force Systems Command, Tyndall AFB, Florida, USA.
- NICHOLLS, P.H. (1991).- *Organic Contaminants in Soils and Groundwaters*. En: Jones, K.C. (ed). *Organic contaminants in the environment*. Environmental Pathways & Effects. Elsevier Applied Science. London, pp. 87-132.
- NILSSON, J. y GRENFELT, P. (eds). (1988).- *Critical loads for sulphur and nitrogen*. Report from a workshop held at Skokloster, Sweden. 418 pp. UN/ECE and Nordic Council of Ministers.
- NORDSTROM, D.K. (1982).- The effect of sulfate on aluminum concentrations in natural waters: some stability relations in the system Al_2O_3 - SO_3 - H_2O at 298K. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46, 681-692.
- NORDSTROM, D.K. y MUÑOZ (1985).- *Geochemical thermodynamics*. U.S. Geol. Surv. Benjamin Cummings Publ. Co., Menlo Park, CA.
- NORRIS, R.D. et al. (1994).- *Handbook of Bioremediation*. Lewis Publ. Boca Raton. 257 pp.
- OLSON, G.J. (1986).- Microbial Intervention in Trace Element-containing Industrial process Streams and waste Products. En: M. Bernhard, F.E. Brinckman y P.J. Sadler (eds). *The importance of Chemical "speciation" in Environmental Processes*, pp.493-512. Dahlem Konferenzen. Springer-Verlag, Berlin.
- PAPELIS, C., HAYES, K.F. y LECKIE, J.O. (1988).- *HYDRAQL: A program for the computation of chemical equilibrium composition of aqueous batch systems including surface-complexation modeling of ion adsorption at the oxide/solution interface*. Tech. Rep. n° 306. Dep. of Civil Eng., Stanford Univ., Stanford, CA.
- PEREZ OTERO, A. y CALVO DE ANTA, R. (1992).- Soil pollution in copper sulphide mining areas in Galicia (NW Spain). *The Science of the Total Environment* 133, 17-37
- POSCH, M. et al. (1995).- *Calculation and Mapping of Critical Thresholds in Europe*. Status Report n° 259101004. RIVM. Bilthoven. 198 pp.
- RAVERA, O. (1989).- *Ecological Assessment of Environmental Degradation, Pollution and Recovery*. Elsevier.
- REUSS, J.O. y JOHNSON, D.W. (1986).- *Acid Deposition and the Acidification of Soils and Waters*. Springer-Verlag, New York, 119 pp.
- SAUERBECK, D. (1987).- Effects of Agricultural Practices on the Physical, Chemical and Biological properties of Soils. Part II. Use of sewage sludge and agricultural wastes. En: H.Barth y P. L'Hermite (eds.). *Soil Protection in the European Community*. Elsevier Applied Science, pp.181-210.
- SINGER, P.C. y STUMM, V. (1970).- Acidic mine drainage: The rate-determining step. *Science* 167: 1121-1123.
- SPARKS, D.L. y SUAREZ, D.L. (1991).- *Rates of soil Chemical processes*. SSSA Special Publication n° 27. Madison, Wisconsin, USA.
- SPOSITO, G. (1984).- *The surface chemistry of soils*. Oxford University Press. 234 pp.
- SPOSITO, G. y COVES, J. (1988).- *SOILCHEM: A computer program for the calculation of chemical speciation in soils*. Kearney Found. Soil Sci., Univ. California, Riverside.
- STIGLIANI, W.M. (1988).- Changes in valued "capacities" of soils and sediments as

- indicators of nonlinear and time-delayed environmental effects. *Environmental Monitoring and Assessment*, 10, 245-307.
- STOCKER, H.S., SEAGER, S.L. (1981).- *Química ambiental. Contaminación del aire y del agua*. Ed. Blume. Barcelona.
- STUMM, W., RUMMERT, R. y SIGG, L. (1980).- A ligand exchange model for the adsorption of inorganic and organic ligands at hydrous oxide interfaces. *Croat. Chem. Acta* 53: 291-312.
- TEMPLE, K.L. y COLMER, A.R. (1951).- The autotrophic oxidation of iron by a new bacterium, *Thiobacillus ferrooxidans*. *J. Bacteriol.*, 62: 605-611.
- ULRICH, B., MAYER, R. y KHANNA, P.K. (1979).- Deposition von Luftverunreinigungen und ihre Auswirkungen in Waldökosystemen im Solling. Schriften aus der Forstlichen Fakultät der Universität Göttingen und der Niedersächsischen Forstlichen Versuchsanstalt. Band 58:291
- URE, A.M. y BERROW, M.L. (1982).- The Chemical constituents in Soils. En: *Environmental Chemistry*. H.J.M. Bowen (ed.). pp. 127-224. The Royal Chemical Society, London.
- VAN BREEMEN, N., VAN GRINSVEN, J.J.M. y DE VRIES, W. (1996).- Effects acid atmospheric deposition on soil and groundwater. En: *Soil Pollution and Soil Protection*. F.A.M. de Haan y M.I. Visser-Reyneveld (eds.). Wageningen. pp. 239-259.
- VEGTER, J.J. 1993. Development of soil groundwater clean-up standards in the Netherlands. En: *Proceedings of Developing Clean-Up Standards for Contaminated Soils, Sediment and Groundwater*. Water Environment Federation, USA, pp.81-92.
- VEGTER, J.J. (1996).- Soil protection. En: *Soil Pollution and Soil Protection*. F.A.M. de Haan y M.I. Visser-Reyneveld (eds.). Wageningen. pp.19-31.
- VROM, 1991. Ministry of Housing Physical Planning and the Environment. *Environmental quality standards for soil and water*. Second Chamber of the States General, session 1990-1991, 21990, nº 1
- WESTALL, J.C. (1979).- *MICROQL I. A chemical equilibrium program in BASIC II*. Computation of adsorption equilibria in BASIC. Tech. Rep., Swiss Fed. Inst. Technol., EAWAG, Dübendorf, Switzerland.
- WESTALL, J.C. (1982).- *FITEQL: A computer program for determination of equilibrium constants from experimental data*. Rep. 82-01. Dep. Chem., Oregon State Univ., Corvallis, OR.
- WESTALL, J.C., ZACHARY, J.L. y MOREL, F.M.M. (1976).- *MINEQL: A computer program for the calculation of chemical equilibrium composition of aqueous systems*. Tech. Note 18. Ralph M. Parsons Lab., Dep. Civil Eng., Massachusetts Inst. Technol., Cambridge, MA.
- WOOD, J. (1974).- Biological cycles for toxic metals in the environment. *Science* 183, 1049-1052.
- YEH, G.T. y TRIPATHI, V.S. (1990).- *HYDROGEOCHEM: A coupled model of Hydrologic transport and Geochemical equilibria in reactive multicomponent systems*. Rep. ORNL-6371, Oak Ridge Natl. Lab., Oak Ridge, TN.