

El papel de la geología en la determinación de los niveles de referencia para la evaluación de la contaminación del suelo

The role of geology in determining reference levels for the evaluation of soil contamination

Marco Criado¹, Pilar Alonso-Rojo² y Fernando Santos-Francés²

¹ Departamento de Geología, Facultad de Ciencias, Universidad de Salamanca. Plaza de la Merced s/n, 37008 Salamanca; marcocn@usal.es

² Departamento de Edafología, Facultad de Ciencias Agrarias y Ambientales. Universidad de Salamanca. Avenida Filiberto Villalobos 119, 37007 Salamanca;

palrojo@usal.es; fsantos@usal.es

ABSTRACT

Due to the intense industrial activity in certain areas, many soils have suffered large accumulations of polluting compounds, as is the case of heavy metals. However, the genesis and natural chemical composition of the soils is intimately related to the underlying lithology, in such a way that the soils contain a natural concentration of heavy metals (geochemical baseline) varying according to the geology of the place. An analysis of these natural concentrations is necessary to determine, from them, a maximum admissible concentration level (reference level) that establishes the limit from which a soil can be considered as contaminated. This study analyzes the natural concentration of arsenic, chromium, copper, nickel and zinc in representative soils of the province of Salamanca and establishes its background and reference standards. Finally, through statistical treatment of data, the fundamental role of lithology in the chemical characterization of soils is demonstrated, which suggests the determination of standards or levels by differentiating different values for each metal according to the existing lithologies, to the detriment of a generic estimate that does not contemplate the role of geology.

Key-words: soil pollution, lithology, heavy metals, geochemical baseline and reference level.

RESUMEN

Debido a la intensa actividad industrial en ciertas zonas, multitud de suelos han sufrido grandes acumulaciones de compuestos contaminantes, como es el caso de los metales pesados. No obstante, la génesis y composición química natural de los suelos está íntimamente relacionada con la litología subyacente, de tal manera que los suelos contienen una concentración natural de metales pesados (nivel de fondo) variable según la geología del lugar. Es necesario un análisis de estas concentraciones naturales para, a partir de ellas, determinar un nivel de concentración máximo admisible (nivel de referencia) que establece el límite a partir del cual un suelo puede considerarse como contaminado. En este estudio se analiza la concentración natural de arsénico, cromo, cobre, níquel y zinc en suelos representativos de la provincia de Salamanca y se establecen sus estándares de fondo y de referencia. Por último, mediante tratamiento estadístico de datos, se demuestra el papel fundamental de la litología en la caracterización química de los suelos, lo que sugiere realizar la determinación de los estándares o niveles diferenciando distintos valores para cada metal según las litologías existentes, en detrimento de una estimación genérica que no contemple el papel de la geología.

Palabras clave: contaminación de suelos, litología, metales pesados, nivel de fondo y nivel de referencia.

Geogaceta, 64 (2018), 131-134
ISSN (versión impresa): 0213-683X
ISSN (Internet): 2173-6545

Recepción: 2 de febrero de 2018
Revisión: 16 de abril de 2018
Aceptación: 25 de abril de 2018

Introducción

La actividad industrial en los países desarrollados provoca, entre otros impactos, un aumento de los residuos generados, siendo de interés los de carácter tóxico, abandonados incontroladamente en el medio. Con el tiempo, ha supuesto la contaminación del suelo, como es el caso de altas concentraciones de metales pesados.

Para preservar las condiciones naturales de los suelos debido a las funciones ecológicas y ligadas a la actividad humana que soporta, es

importante evitar su degradación, lo que implica, entre otras cosas, evitar su contaminación, ya que además de alterar sus características, puede ser foco de contaminación para la población. Un suelo contaminado "es aquel suelo que ha superado su capacidad de amortiguación para una o varias sustancias y, como consecuencia, pasa de actuar como un sistema protector a ser una causa de problemas —para el agua, atmósfera...—. Al mismo tiempo se modifican sus equilibrios biogeoquímicos y aparecen cantidades anómalas de determinados componentes que causan cambios

en sus propiedades físicas, químicas y/o biológicas" (Macías, 1993). Debe precisarse, que debido a sus características, un suelo puede ser un gran acumulador de contaminantes a lo largo de tiempo, pero si esta capacidad es "saturada" se convierte en un foco emisor de contaminantes, que es conocido como "Chemical Time Bomb" ó "bomba química del tiempo" (Stigliani, 1993).

Para evitar alcanzar elevados valores de sustancias potencialmente contaminantes, se deben establecer niveles genéricos de referencia (NGR), determinados a partir de los niveles

naturales o de fondo (concentraciones naturales de metales en el suelo), que aportan información sobre las concentraciones máximas admisibles de un determinado elemento, en este caso, para suelos representativos de la provincia de Salamanca.

Los elementos analizados en este estudio son arsénico (As), cromo (Cr), cobre (Cu), níquel (Ni) y zinc (Zn). Los metales tienen características contaminantes comunes: acumulación (no disminuye la concentración con el tiempo); alta toxicidad a concentraciones superiores a las óptimas; existencia natural en los suelos; comportamiento y movilidad en los perfiles del suelo dependiente de su forma física/química, disponible en la fase móvil (iones en la disolución suelo o formando complejos con ligandos tanto orgánicos como inorgánicos solubles) o no disponibles al encontrarse precipitado, formando complejos no solubles o adsorbido por la materia orgánica, minerales de la arcilla, etc. Shuman, 1991; Fachinelli *et al.*, 2001; Santos-Francés *et al.*, 2017).

Además, en función de las características edáficas, los metales sufren diferentes comportamientos. Muy importante es el pH y el potencial redox del suelo, pues la disponibilidad de los metales depende de la adsorción y desorción en la matriz coloidal del suelo, muy vinculado al pH, con lo que a mayor pH, mejor adsorción, siendo a pH bajos, ácidos, cuando los metales se movilizan y pasan a estar disponibles, generalmente. El papel de la textura está determinado por el contenido de arcilla, así a mayor cantidad de arcilla mayor es la retención de elementos por adsorción, si bien puede variar según el tipo de mineral de la arcilla del que se trate, siendo mínimo para la caolinita, baja para la illita y alto para la esmectita y vermiculita Porta *et al.* (1999). Un papel similar al de la arcilla es el de la materia orgánica, así, cuanto mayor contenido posea un suelo, mejor podrá retener los contaminantes. La capacidad de intercambio catiónico (CIC) por su parte guarda relación con procesos de retención, con lo que a mayor CIC mejor capacidad de retención de los contaminantes, si bien varía según la valencia del metal y su radio iónico hidratado (Spósito, 1981). Los óxidos de hierro o manganeso también poseen altas capacidades para fijar metales, siendo su abundancia beneficiosa. La salinidad, generalmente ligada a suelos alcalinos, disminuye la disponibilidad de metales. Un alto contenido en carbonatos es positivo, ya que fijan contaminantes y aumentan el pH.

En España, la contaminación de los suelos está regulada por el RD 9/2005 (BOE, 2005), que establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los crite-

rios y estándares para la declaración de suelos contaminados. Las Comunidades Autónomas deben estimar los niveles de fondo y de referencia de los suelos teniendo en cuenta la relación de estos con las rocas subyacentes.

Antecedentes

La contaminación de los suelos ha sido tradicionalmente poco estudiada, lo que puede deberse al poder "enmascarador" que tienen los suelos sobre la contaminación, al adsorber o retener los contaminantes, evitando que estén disponibles. En España, fruto de la intensificación de las actividades agrícolas e industriales, aparecen las primeras preocupaciones ambientales ligadas a la contaminación del suelo, lo que ha provocado la promulgación de una legislación específica.

En España, se potenció la investigación en contaminación del suelo por metales tras la aplicación del RD 9/2005, sin embargo a día de hoy algunas comunidades autónomas no han realizado aún estos diagnósticos. En relación con la estimación de NGR en España y otros lugares del mundo, se ha realizado un resumen de algunos de estos trabajos en diferentes lugares (Tabla I). En estos trabajos, se asigna un NGR único para cada elemento, sin realizar distinciones según el tipo de roca madre de los suelos.

Materiales y métodos

En este trabajo, partiendo de un mapa geológico de la provincia de Salamanca, se han seleccionado las tres litologías predominantes: granitos, pizarras y areniscas. Se han descrito y muestreado los suelos más representativos de las citadas litologías. Para garantizar un correcto diagnóstico de los niveles naturales y estimar unos NGR adecuados, se han recogido 30 muestras de suelos naturales (no ligados a focos de contaminación) y representativos de la provincia

de Salamanca obtenidas de los diferentes horizontes que cada suelo presenta (A, horizonte superficial; B, intermedio; y C, roca madre).

Posteriormente, se determinan las principales propiedades de los suelos (textura, materia orgánica, CIC, pH, etc.) con los métodos de la USDA (Departamento de Agricultura de EE.UU). Para la determinación de las concentraciones de los metales, las muestras son sometidas a una digestión fuerte con ácido nítrico (SW-846 US-EPA, 1995; método 3051), o con ácido nítrico y peróxido de hidrógeno en muestras con alto contenido en materia orgánica (SW-846 US-EPA, 1995; método 3050B), tras lo cual son sometidas a calentamiento (1 hora) en estufa a 110°C. En el extracto se determinan los elementos mediante espectroscopía de plasma (ICP OES). Tras esto, los datos son sometidos a análisis estadístico mediante el software SPSS.

Finalmente, a partir de las concentraciones de cada metal, se calcula el nivel de fondo y el de referencia. El nivel de fondo se fija con el valor de la media aritmética o media geométrica del elemento, dependiendo si los datos se ajustan, a distribuciones normales o log-normales, mientras que se emplea la mediana si no se ajusta claramente a ninguna distribución. Por su parte, el NGR en muestras normales se calcula mediante la media aritmética más dos veces la desviación estándar, siendo en log-normales el producto de la media geométrica por el cuadrado de la desviación geométrica (*Baseline superior*; Chen *et al.*, 1999), mientras que en muestras sin una distribución clara, se emplea el *Upper-Whisker*. La distribución de los datos se analiza con test de Shapiro-Wilk (Shapiro y Wilk, 1965) y el análisis de histogramas.

Resultados

Para mostrar el rol de la geología en la estimación de los NGR se realizan dos tratamientos estadísticos:

Lugar	Cu	Zn	Cr	Ni	As	Referencia
Holanda	36	140	100	35	29	Brus <i>et al.</i> , 2009
Málaga	65	132	132	58	7	Castillo Carrión <i>et al.</i> , 2002
Asturias	55	455	-	65	40	BOPA, 2014
Granada	26	76	66	20	20	Diez, 2006
Brasil	35,1	59,9	4,2	13,2	-	Fadigas <i>et al.</i> , 2006
Alicante	28	83	36	31	-	Micó <i>et al.</i> , 2007
Cataluña	55	110	85	45	30	Agència de Residus, 2009
Ciudad Real	19	66	69	30	32	Castillo Carrión <i>et al.</i> , 2003
Albania	36,3	151	113,7	41,9	-	Gjoka <i>et al.</i> , 2010
C.La Mancha	27,0	86,5	113,4	42,6	16,1	Jiménez-Ballesta <i>et al.</i> , 2010
China	31,7	117,7	58,9	27,5	10,2	Wei y Yang, 2010
Promedios mundiales	6-80	17-125	7-221	4-55	n.d	McBride, 1994

Tabla I.- Niveles de referencia en diferentes lugares de España y del mundo (mg·kg⁻¹).

Table I. - Reference levels established in different parts of Spain and the world (mg·kg⁻¹)

Estadístico	*As	Cr	Cu	Ni	Zn
Media aritmética (MA)	57,28	52,12	29,02	23,50	67,30
Media geométrica (MG)	32,61	41,02	26,50	19,04	58,22
Desviación típica (DS)	87,62	35,31	11,48	14,61	31,58
Desv. Geométrica (DSG)	2,60	2,10	1,61	2,04	1,85
Mediana (ME)	30,00	43,00	30,50	20,00	69,00
Primer cuartil (Q1)	14,00	25,75	20,00	13,25	50,25
Tercer cuartil (Q3)	54,50	69,25	35,25	31,25	85,00
Baseline Superior**	220,4	180,9	68,7	79,2	199,3
Upper Whisker (U)**	115,3	134,5	58,1	58,3	137,1
Shapiro-Wilk***	0	0,009	0,249	0,047	0,116
Nivel de fondo****	³ 30,0	² 41,0	¹ 29,0	² 19,0	¹ 67,3
NGR propuesto*****	β 115	β 181	α 52	β 79	α 130

* Metales analizados: As (arsénico); Cr (cromo); Cu (cobre); Ni (níquel); Zn (cinc)
 ** Baseline superior= MG·DSG²; U=Upper-Whisker= Q3 + 1.5· (Q3 - Q1)
 *** Nivel de significancia según el test de Shapiro-Wilk (1965): Valor <0.05 indica que la variable no se distribuye siguiendo la normal y valor >0.05 que la variable sigue una distribución normal
 **** Para calcular el nivel de fondo se emplea, según el caso: MA (1); MG (2); ME (3).
 ***** NGR se determina, según el caso, con: MA+2DS (α); MG·DSG² (β); Upper-Whisker (U)

Tabla II.- Niveles de referencia en diferentes lugares de España y del mundo (mg·kg⁻¹).

* Heavy metals analyzed: As (arsenic); Cr (chromium); Cu (copper); Ni (nickel); Zn (zinc)
 ** Upper Baseline= geometric mean plus the square of the geometric standard deviation; U=Upper-Whisker= Q3 + 1.5 (Q3 - Q1)
 *** Shapiro-Wilk test (1965): The variable follows a normal distribution with values > 0.05, and when the values are <0.05 the variable does not follow a normal distribution
 **** To calculate the background is used: arithmetic mean (1); geometric mean (2); median (3)
 ***** To calculate the reference level is used: arithmetic mean plus twice the standard deviation (α); geometric mean plus the square of the geometric standard deviation (β); Upper-Whisker (U)

Table II. - Statistics of heavy metals in the studied soils (mg·kg⁻¹)

1. *Tratamiento conjunto:* los datos estadísticos y el cálculo de los estándares de cada metal son llevados a cabo sin tener en cuenta ningún tipo de diferenciación litológica entre las muestras (Tabla II).

2. *Tratamiento diferencial de las muestras respecto a la geología:* las muestras son ordenadas según la roca madre: suelo sobre pizarra, granito o arenisca, con lo que cada metal posee diferentes estándares según la geología sobre la que se encuentre (Tabla III).

Los estándares obtenidos mediante el primer procedimiento, están en consonancia con los calculados por otros autores en distintos lugares. Sin embargo, es observable la variabilidad de los estándares de un mismo elemento según las diferencias geológicas regionales.

Por su parte, los resultados obtenidos mediante el segundo método muestran el diferente comportamiento de cada elemento según la litología existente en una misma región (Fig. 1).

Además, las distribuciones según el Método 1, son normales para Cu y Zn, log-normales para Cr y Ni, no acomodándose a ninguna de los anteriores el As. Para el segundo, se observa que gran parte de las muestras siguen distribuciones normales (11) mientras que las distribuciones no normales son minoría (4). Esto demuestra que si las muestras son agrupadas según la geología, su distribución tiende a ser normal, confirmando la relación metal-litología.

Conclusiones

Los metales pesados denotan diferentes comportamientos de distribución en función de la litología, ya que las concentraciones naturales existentes en los diferentes epipedones del suelo dependen de la roca madre sobre la que se desarrolla el suelo, que actúa como "fuente de aporte" de estos elementos. Así, la geología

propia de un lugar determina la concentración natural de cada elemento en el mismo, lo que explica las variaciones entre los estándares fijados en distintas regiones.

Se observa un mayor porcentaje de muestras cuyas concentraciones presentan una distribución normal cuando éstas son agrupadas según la litología (70% frente al 40% si no se estima la litología), lo que se vincula a la relación y dependencia del binomio geología-metal. Llamativo es el caso de Cr y Ni, que pasan de presentar distribución no normal en el análisis conjunto, a distribución normal en cada una de las litologías cuando se diferencian las muestras según ésta.

En el análisis de los suelos representativos de la provincia de Salamanca, se observó que las distintas concentraciones (mg·kg⁻¹) de los metales pesados estudiados están relacionadas con la variedad de litologías subyacentes, lo que se manifiesta además en los diferentes valores de los NGR para cada metal según sea la roca madre.

El arsénico alcanza en los granitos concentraciones (mg·kg⁻¹) muy elevadas, incluso superiores a las indicadas en otros estudios, siendo menor su presencia en pizarras y areniscas (Cenozoico), por lo que el NGR es mucho más elevado en granitos (926), que en materiales cenozoicos (87) o pizarras (78).

El cromo posee niveles de referencia elevados en suelos situados sobre granitos (138) y materiales areniscosos (133), siendo menor en suelos pizarrosos (96), siendo la concentración natural de dicho metal menor en las pizarras que en granitos, y este a su vez que en areniscas.

Por su parte, el cobre es predominante en suelos graníticos y areniscosos, con NGR de 52 y 39 respectivamente, sin embargo, posee el NGR más elevado en materiales pizarrosos (87) donde las concentraciones naturales son menores.

Los NGR para el níquel son similares para suelos sobre granito (51) y arenisca (48) y superiores para los situados sobre pizarras (67), siendo las distribuciones naturales de este metal bastantes similares, no influyendo la geología de forma significativa en su distribución.

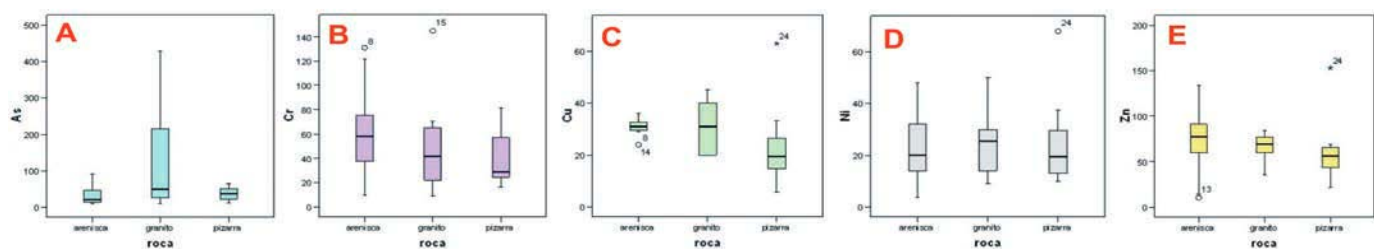


Fig. 1.- Box-plots con la distinta distribución de los elementos según la litología: A) As; B) Cr; C) Cu; D) Ni; y E) Zn.
 Fig. 1.- Box-plots with the different distribution of the elements according to the lithology: A) As; B) Cr; C) Cu; D) Ni; y E) Zn.

Estadístico	*As			Cr			Cu			Ni			Zn		
	*G	P	A	G	P	A	G	P	A	G	P	A	G	P	A
Md aritmética (MA)	127	37,5	28,9	51,5	36,6	59,5	30,9	22,9	30,6	24,8	25,8	21,8	68,9	65,3	69,7
Md geométrica (MG)	62,5	31,3	23,0	37,9	32,0	47,1	29,3	17,4	30,4	21,7	20,6	16,9	64,8	56,0	56,4
Desv. típica (DS)	150	20,4	23,2	43,1	22,4	36,6	10,3	20,4	3,96	13,1	20,8	13,3	16,4	42,0	35,2
Desv. Geom (DSG)	3,85	2,03	1,94	2,39	1,71	2,20	1,42	2,23	1,14	1,76	1,99	2,32	1,81	1,33	2,22
Mediana (ME)	50,0	37,5	19,8	41,5	28,0	58,0	31,0	19,0	31,0	25,5	19,0	20,0	69,5	62,0	78,0
Primer cuartil (Q1)	23,8	13,0	13,9	19,0	22,0	33,8	20,0	9,6	29,0	12,5	10,5	11,8	55,5	55,5	49,2
Tercer cuartil (Q3)	243	57,5	47,0	67,8	51,5	78,8	40,0	30,8	33,0	30,5	37,5	32,8	81,3	81,3	91,5
Baseline Superior**	926	129	87	216	94	228	59	87	40	67	82	91	212	99	278
Upper Whisker **	572	124	96,7	141	95,8	146	70	62,6	39	57,5	78	64,3	120	120	155
Shapiro-Wilk***	,029	,792	,012	,103	,052	,114	,113	,020	,201	,533	,078	,457	,162	,019	,130
Nivel de fondo****	262,5	137,5	223,0	151,5	136,6	159,5	130,9	217,4	130,6	124,8	125,8	121,8	168,9	256,0	169,7
NGR sugerido*****	β 926	α 78	β 87	α 138	α 96	α 133	α 52	β 87	α 39	α 51	α 67	α 48	α 102	β 99	α 140

* Metales analizados: As (arsénico); Cr (cromo); Cu (cobre); Ni (níquel); Zn (cinc) // Litologías predominantes: G (granitos); P (pizarras); A (areniscas)

**Baseline superior= MG-DSG2; U=Upper-Whisker= Q3 + 1.5· (Q3 – Q1)

*** Nivel de significancia según el test de Shapiro-Wilk (1965): Valor <0.05 indica que la variable no se distribuye siguiendo la normal y valor >0.05 que la variable sigue una distribución normal

**** Para calcular el nivel de fondo se emplea, según el caso: MA (1); MG (2); ME (3).

***** NGR se determina, según el caso, con: MA+2DS (α); MG-DSG2 (β); Upper-Whisker (U)

Tabla III- Estadísticos descriptivos de los metales pesados en los suelos estudiados según la litología (mgkg⁻¹).

* Heavy metals analyzed: As (arsenic); Cr (chromium); Cu (copper); Ni (nickel); Zn (zinc) // Predominant lithology: G (granites); P (slates); A (sandstones)

**Upper Baseline= geometric mean plus the square of the geometric standard deviation; U=Upper-Whisker= Q3 + 1.5· (Q3 – Q1)

***Shapiro-Wilk test (1965): The variable follows a normal distribution with values >0.05. With values <0.05 the variable doesn't follow a normal distribution

**** To calculate the background is used: arithmetic mean (1); geometric mean (2); median (3)

***** To calculate the reference level is used: arithmetic mean plus twice the standard deviation (α); geometric mean plus the square of the geometric standard deviation (β); Upper-Whisker (U)

Table III- Statistics of heavy metals in the studied soils according to the lithology (mg·kg⁻¹)

El zinc (como el níquel), muestra una distribución más homogénea respecto a la litología que otros metales, con NGR similares para material granítico (102) y pizarroso (99), pero superior en areniscas (140).

El Método 1 asigna a cada metal un único NGR, por lo que no muestra el diferente comportamiento del mismo en función del sustrato geológico en el que se encuentre el suelo, lo cual puede provocar una estimación de la contaminación del suelo imprecisa. Así, puede, según los casos, ser incapaz de detectar problemas de contaminación, o por el contrario, determinar "falsos positivos", hechos que ocurren cuando el NGR único es, respectivamente, superior o inferior, al NGR particular de una determinada litología.

Por tanto, para una precisa determinación de los NGR de un lugar, debe tenerse en cuenta la variabilidad natural ligada a la geología que posee ese elemento. Se propone que para cada metal deben establecerse diferentes NGR que expresen su comportamiento en las litologías sobre las que aparece (Método 2). Así, la evaluación y cuantificación de la contaminación del suelo será más fiable y precisa al incorporar más escenarios.

Visto esto, se recomienda que en la diferente normativa se indique la necesidad de

promulgar tantos NGR para cada metal como aconseje la diversidad de dominios geológicos en cada caso concreto de estudio.

Además, los NGR pueden usarse en la evaluación de la contaminación de suelos en la provincia salmantina.

Agradecimientos

Queremos agradecer las aportaciones realizadas por los revisores de este manuscrito, las cuales han servido para mejorar la calidad del trabajo.

Referencias

- Agència de Residus de Catalunya (2009). *Determinació dels nivells de fons i de referència d'elements traça als sòls de Catalunya*, 79-80. Departament de Medi Ambient i Habitatge, Generalitat de Catalunya.
- BOE (2005). *Real Decreto 9/2005*. Boletín Oficial del Estado BOE, nº 15, de 18 de enero de 2005, 1841-1842. Madrid.
- BOPA (2014). Boletín Oficial Principado de Asturias Nº 91, de 21 de abril de 2014, 24-25. Consejería de Fomento, Ordenación del Territorio y Medio Ambiente. Gobierno de Asturias.
- Brus, D.J., Lamé, F.P. y Nieuwenhuis, R.H. (2009). *Environmental Pollution* 157, 2043-2052.

- Castillo Carrión, M., Ortega Bernaldo de Quirós, E. y Martín Rubí, J.A. (2002). *Edafología* 9, 295-304.
- Castillo Carrión, M., Jiménez Ballesta, R. y Martín Rubí, J.A. (2003). *Edafología* 10 (1), 23-32.
- Chen, M., Ma, L.Q. y Harris, W.G. (1999). *Journal of Environmental Quality* 28 (4), 1173-1181.
- Díez, M. (2006). *Valores de fondo de elementos traça en suelos de la provincia de Granada*. Tesis Doctoral. Univ. de Granada. 200p.
- Facchinelli A., Sacchi E. y Mallen L. (2001). *Environmental Pollution* 114, 313-324.
- Fadigas, F.D., Sobrinho, N., Mazur, N. y dos Anjos, L.H.C. (2006). *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 37, 945-959.
- Gjoka, F., Felix-Henningsen, P., Wegener, H.R., Sallari, I. y Beqiraj, A. (2010). *Environmental Monitoring and Assessment* 172, 517-527.
- Jiménez-Ballesta, R., Conde, P., Martín, J.A. y García, R. (2010). *Estudios Geológicos* 66 (1), 123-130.
- Maciás, F. (1993). *Boletín de la Sociedad Española de la Ciencia del Suelo* 4, 7-20.
- McBride, M.B. (1994). *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York, 406p
- Micó, C., Peris, M., Recatalá, R. y Sánchez, J. (2007). *Science of the Total Environment* 378, 13-17.
- Porta J., Lopez Acevedo M., Roquero C. (1999). *Edafología para la Agricultura y el Medio Ambiente*. Ed. Mundi Prensa 2ª Ed. 849 p.
- Santos-Francés, F., Martínez-Graña, A., Zarza, C.Á., Sánchez, A. G. y Rojo, P.A. (2017). *International journal of environmental research and public health* 14(6), 568.
- Shapiro, S.S. y Wilk, M.B. (1965). *Biometrika* 52 (3/4), 591-611.
- Shuman, L.M. (1991). En *Micronutrients in agriculture*. 2ª ed. (J.J. Mortvedt, Ed.). Soil Science Society of America. Winsconsin, USA. 4, 113-144.
- Sposito G. (1981). *The Thermodynamics of soil solution*. Oxford University Press, New York, 223 p.
- Stigliani, W.M. (1993). En: *Chemical Time Bombs. Proceedings of the Europa State-of-the-Art Conference on Delayed Effects of Chemicals in Soils and Sediments*, . Foundation for Ecodevelopment, Hoofddrop, Netherlands, 13-29.
- SW-846 EPA Method 3050B (1995). *Acid digestion of sediments, sludges and soils*. En: Test Methods for Evaluating Solid Waste, 3rd Edition, 3rd Update, US Environmental Protection Agency, Washington DC,
- SW-846 EPA Method 3051 (1995). *Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils*. En: Test Methods for Evaluating Solid Waste, 3rd Edition, 3rd Update, US Environmental Protection Agency, Washington DC,
- Wei, B. y Yang, L. (2010). *Microchemical Journal* 94, 99-107.