

MANUAL
DE
DEPURACION Y CONTAMINACION
DE
SUELOS

DIRECTOR : F. Lopez Santiago
Area de Ingeniería GeoAmbiental del I.T.G.E.

EQUIPO DE TRABAJO EJECUTOR: J.F. Llamas Borrajo
E. Chacón Oreja
A. Callaba de Roa
E. de Miguel García

E.T.S.I. Minas (Univ. Politéc. Madrid)

Diciembre 1992

ESTUDIOS DE SUELOS Y
EVALUACION DE TIERRAS

Miguel Donézar Díez de Ulzurrun
Dr. Ingeniero Agrónomo

MARZO 1993

INDICE

1. INTRODUCCION	1
2. FORMACION Y CARACTERISTICAS PRINCIPALES DE LOS SUELOS	3
2.1. Factores formadores	
2.2. Procesos de formación	
2.3. Perfil del suelo	
2.4. Componentes principales y mineralogía del suelo	
2.5. Estructura del suelo	
2.6. Humedad del suelo	
2.7. Movimiento del agua en el suelo, encharcamiento y drenaje	
2.8. Atmósfera del suelo	
2.9. Biología del suelo	
2.10. Química del suelo	
2.11. Fertilidad del suelo	
3. CLASIFICACION Y CARTOGRAFÍA DE SUELOS	15
3.1. Los sistemas de clasificación. Soil Taxonomy, USDA	
3.2. Los mapas de suelos. Objetivos y realización	
4. EVALUACION DE TIERRAS	23
4.1. Conceptos básicos	
4.2. Métodos de evaluación	
4.2.1. Métodos para clasificar las tierras según su capacidad	
4.2.2. Métodos para clasificar las tierras según la aptitud para un uso concreto	
4.2.3. Discusión sobre los métodos	
Bibliografía	30

ESTUDIOS DE SUELOS Y EVALUACION DE TIERRAS

Autor: Miguel Donézar Díez de Ulzurrun. Dr. Ingeniero Agrónomo.

Servicio de Estructuras Agrarias. Dpto. de Agricultura, Ganadería y Montes del Gobierno de Navarra.

C/ Monasterio de Urdax 28 - 7º. 31011 - Pamplona.

1. INTRODUCCION

La definición de suelo diferirá según sea el punto de vista del definidor, que tendrá en cuenta características o aprovechamientos diversos. Se trata de un vocablo con múltiples acepciones, que se utiliza en el lenguaje corriente y que tiene significados específicos en los diferentes ámbitos de la actividad humana; así, por ejemplo, no significa lo mismo para un geólogo, un urbanista, un agrónomo o un constructor.

Sin embargo, en el contexto de la Edafología, se entiende por suelo a la "materia mineral no consolidada u orgánica de la superficie de la corteza terrestre, que es el resultado de las interacciones entre el material original, el clima, los macro y microorganismos y la topografía a lo largo del tiempo y que difiere del de partida en muchas propiedades físicas, químicas, litológicas y morfológicas". También se suele definir diciendo que es el material no consolidado situado inmediatamente por debajo de la superficie que sirve como medio natural para el desarrollo de las plantas terrestres. Los suelos varían grandemente en función de la variabilidad de estos factores de formación, que se reflejan en diferencias en sus características internas, en las externas, o en ambas.

Aunque se suele considerar que la Ciencia del Suelo nació en 1877, cuando Dokuchaiev recibió el encargo de estudiar el modo de poner remedio a los efectos de la sequía acaecida en Ucrania en esas fechas, se acepta que el auténtico empujón como ciencia tuvo lugar el 1924, cuando fundada la Sociedad Internacional de la Ciencia del Suelo se reúne por primera vez en Washington. Siendo el suelo un sistema extraordinariamente complejo, su estudio exige atender a aspectos diversos como la física, química, biología, mineralogía, fertilidad, génesis, clasificación, cartografía y tecnología de suelos y eso sólo por citar las grandes ramas habitualmente aceptadas; además, para su total comprensión es necesario estudiarlos a diferentes escalas, desde la atómica hasta la más general.

A grandes rasgos, los principales objetivos de la Ciencia del Suelo han sido entender los procesos que tienen lugar en el desarrollo de los suelos y su papel como entorno especial y único que mantiene muchas formas de vida. Sin embargo, en la actualidad se pide a los edafólogos respuesta a preguntas distintas y cada vez más complejas. Hasta ahora, los estudios han mostrado cómo manejar un suelo para un uso concreto pero hoy se exige, además, que se maximice su productividad a largo plazo y se minimice la contaminación ambiental (desarrollo sostenible). También preocupa su papel en el almacenamiento de los residuos más diversos, como partícipe activo

áreas más desarrolladas se dispone de medios casi ilimitados. Los horizontes antrópicos, las modificaciones en el régimen de humedad del suelo por el riego o el drenaje y las alteraciones debidas al laboreo son ejemplos evidentes de la incidencia de la actividad humana.

2.2. Procesos de formación de suelos

Las propiedades de los suelos son la consecuencia de diversos procesos formadores actuando a lo largo de muchos años (algunos son más rápidos que otros); de este modo se han obtenido esos perfiles de suelo característicos que son la base de la clasificación y cartografía de suelos. Citaremos los siguientes:

- * *Acumulación de materia orgánica.* Junto con los procesos de meteorización, es el primero que actúa sobre la roca, continuando luego con mayor o menor intensidad. Se suele diferenciar entre el humus relativamente estable e íntimamente incorporado al suelo y el material poco descompuesto (restos orgánicos, mor, turba).
- * *Meteorización.* Alteración de rocas al estar expuestas a las condiciones atmosféricas. Puede ser: a) *Física:* desmenuzamiento de la roca por heladas-deshielos, humedad-secado, calentamiento-enfriamiento; b) *Química:* cambio en la estructura química del material original, formándose minerales secundarios y liberándose iones a la solución del suelo; c) *Biológica:* por raíces y seres vivos diversos.
- * *Lavado.* Eliminación de los diferentes productos de alteración: cationes y aniones, carbonato cálcico, sílice, etc. Estos procesos están estrechamente relacionados con el balance hídrico en el perfil, dando lugar a diversas situaciones en función de la magnitud de los componentes del mismo.
- * *Desplazamiento de arcilla.* Proceso lento que implica el lavado de partículas de arcilla en condiciones ligeramente ácidas y su eventual deposición en capas inferiores del perfil. Se denomina horizonte eluvial al que pierde la arcilla e iluvial donde se deposita. La arcilla tiende a depositarse en finas capas, denominadas cutanes, en grietas y en caras de estructura, que a veces se distinguen a simple vista y en ocasiones hay que recurrir al microscopio para el estudio de láminas delgadas de suelo.
- * *Podsolización.* En suelos ácidos, los ácidos orgánicos y los compuestos fenólicos procedentes de la vegetación y de la materia orgánica superficial pueden formar complejos con el hierro y el aluminio y descender en el perfil con el agua de percolación. El resultado es un horizonte eluviado, rico en cuarzo y de color claro, sobre otro más oscuro cuyo color se debe a la acumulación de los productos arrastrados.
- * *Alteración ferráltica.* Se denomina así a la intensa meteorización y lavado, que se produce casi siempre en condiciones tropicales húmedas, que da lugar a horizontes del suelo con contenidos relativamente altos en kaolinita y, frecuentemente, en óxidos e hidróxidos de hierro y aluminio. Serían ejemplos de estos suelos las lateritas y los suelos con plintita.
- * *Salinización.* En zonas áridas y semiáridas, las capas de agua en el suelo que contienen cierta cantidad de sales las aportan al perfil del suelo por medio de la capilaridad y la evaporación, siendo el proceso más intenso en áreas deprimidas.

- * *Formación de gley.* En suelo sometidos a encharcamiento permanente o periódico, las condiciones anaerobias producen la reducción de los óxidos de hierro, que bajo esa forma resultan más solubles y móviles en el perfil. La posterior reoxidación en zonas menos anaeróbicas, o la disminución temporal del anegamiento, da lugar a concreciones ocreas o pardo rojizas enriquecidas en hierro.
- * *Erosión del suelo.* Hasta cierto punto, los procesos de formación del suelo se contrapesan por la erosión, formando ambas partes del proceso global de desarrollo del paisaje. La erosión hídrica o eólica puede alcanzar proporciones catastróficas en ciertas condiciones, generalmente cuando se elimina la cubierta vegetal protectora.
- * *Aportes al suelo.* Es el caso contrario a la erosión, que sucede cuando se añade material nuevo a la superficie del suelo. Ejemplos serían los lodos depositados en el aluvial de los ríos en las avenidas, el material transportado por el viento o los coluvios acumulados en los piedemontes.

2.3. Perfil del suelo

Así se denomina al corte vertical del suelo que muestra todos sus horizontes, entendiéndose por tales a "las capas de suelo aproximadamente paralelas a la superficie del terreno y que se diferencian de las adyacentes, y genéticamente relacionadas, en sus propiedades físicas, químicas y biológicas o en características tales como el color, estructura, textura, consistencia, tipo y cantidad de organismos presentes, grado de acidez o alcalinidad, etc". Su descripción exige seguir un sistema establecido, siendo la guía de FAO una de las más extendidas.

Es frecuente denominar los horizontes por medio de ciertas letras mayúsculas que hacen referencia a la génesis y a las características generales de los mismos. Pueden ser:

- * *Horizonte O.* Capas de suelo en las que predomina el material orgánico. El ejemplo más típico es el mantillo de un suelo forestal.
- * *Horizontes A:* Son horizontes minerales formados en superficie o debajo de un horizonte O y se caracterizan por una acumulación de materia orgánica humificada íntimamente mezclada con la fracción mineral y no dominados por las propiedades características de los horizontes E o B o, también, porque tienen propiedades derivadas del cultivo, el pastoreo u otros tipos similares de alteración de las condiciones naturales.
- * *Horizontes E:* Horizontes minerales cuya principal característica es la pérdida de arcilla, hierro, aluminio, o alguna combinación de ellos; como resultado, en esta capa abundan las partículas de cuarzo y otros materiales resistentes de tamaño arena y limo.
- * *Horizontes B:* Horizontes minerales formados por debajo de un O, A o E y en los que dominan uno o varios de los siguientes aspectos: carbonatos, yeso o sílice, solos o en combinación; evidencia de eliminación de carbonatos; concentración de sesquióxidos; alteraciones que dan lugar a arcilla; formación de estructura granular, en bloques o prismática.

* *Horizontes C*: Horizontes o capas de suelo (se excluye la roca dura) que están poco afectados por los procesos de formación de suelos y que no tienen las propiedades de los horizontes O, A, E o B. Se incluyen la mayoría de las capas minerales, orgánicas o inorgánicas.

* *Capas R*: Rocas duras tan coherentes que no se pueden cavar con métodos manuales; es el caso del granito, basalto, cuarcitas y calizas o areniscas endurecidas.

Además, se suelen diferenciar horizontes de transición para aquellos que tienen propiedades de dos horizontes principales (por ejemplo BC) o cuando se trata de una mezcla de ambos (sería el caso de B/C). También, por medio de subíndices se detalla algo más las características concretas del horizonte en cuestión; así, b indica un horizonte enterrado, k una acumulación de carbonatos, p una alteración por laboreo, etc. Al describir un perfil es necesario identificar también los límites entre ellos.

2.4. Componentes principales y mineralogía del suelo

La observación de una muestra de suelo nos indica que contiene una fracción orgánica y otra mineral. La materia orgánica del suelo procede de restos vegetales y animales, descompuestos por los microorganismos del suelo, y se puede encontrar bajo formas diversas según sea el material original y las condiciones en las que evoluciona (humus, turba, etc.). La fracción mineral procede de la alteración del material original, junto con los arrastres o deposiciones según casos.

La primera subdivisión de la fracción mineral es entre elementos gruesos (tamaño $> 2,0$ mm) y tierra fina (tamaño $\leq 2,0$ mm), diferenciándose en esta última la arena, el limo y la arcilla por tamaños. Los elementos gruesos, y en muchos suelos la mayor parte de la arena y el limo, están compuestos de minerales resistentes, principalmente el cuarzo. Sin embargo, la arcilla es el resultado de la alteración de los minerales y tiene una estructura laminar tipo mica que le confiere una alta superficie específica y donde radica gran parte del papel que juega el suelo como soporte de la vida en sus diversas formas; la Figura 1 muestra el esquema de la estructura cristalina de diversos tipos de arcillas.

Diversos óxidos e hidróxidos de hierro y aluminio están presentes en prácticamente todos los suelos y son los principales responsables de los colores pardos y rojizos de los suelos bien drenados y de los tonos grises y verdosos de los que sufren más o menos encharcamiento (en estos también suele haber óxidos de manganeso). Los suelos desarrollados sobre materiales calizos contienen carbonato de calcio libre que en ocasiones va acompañado de carbonato magnésico. En zonas áridas y semiáridas, o en áreas recuperadas al mar, es frecuente que la capa freática aporte sales al suelo, que pueden constituir concreciones de diverso estilo (superficiales o no).

Los límites entre las fracciones de la tierra fina mineral varía según sea el sistema escogido y a continuación se exponen dos ejemplos.

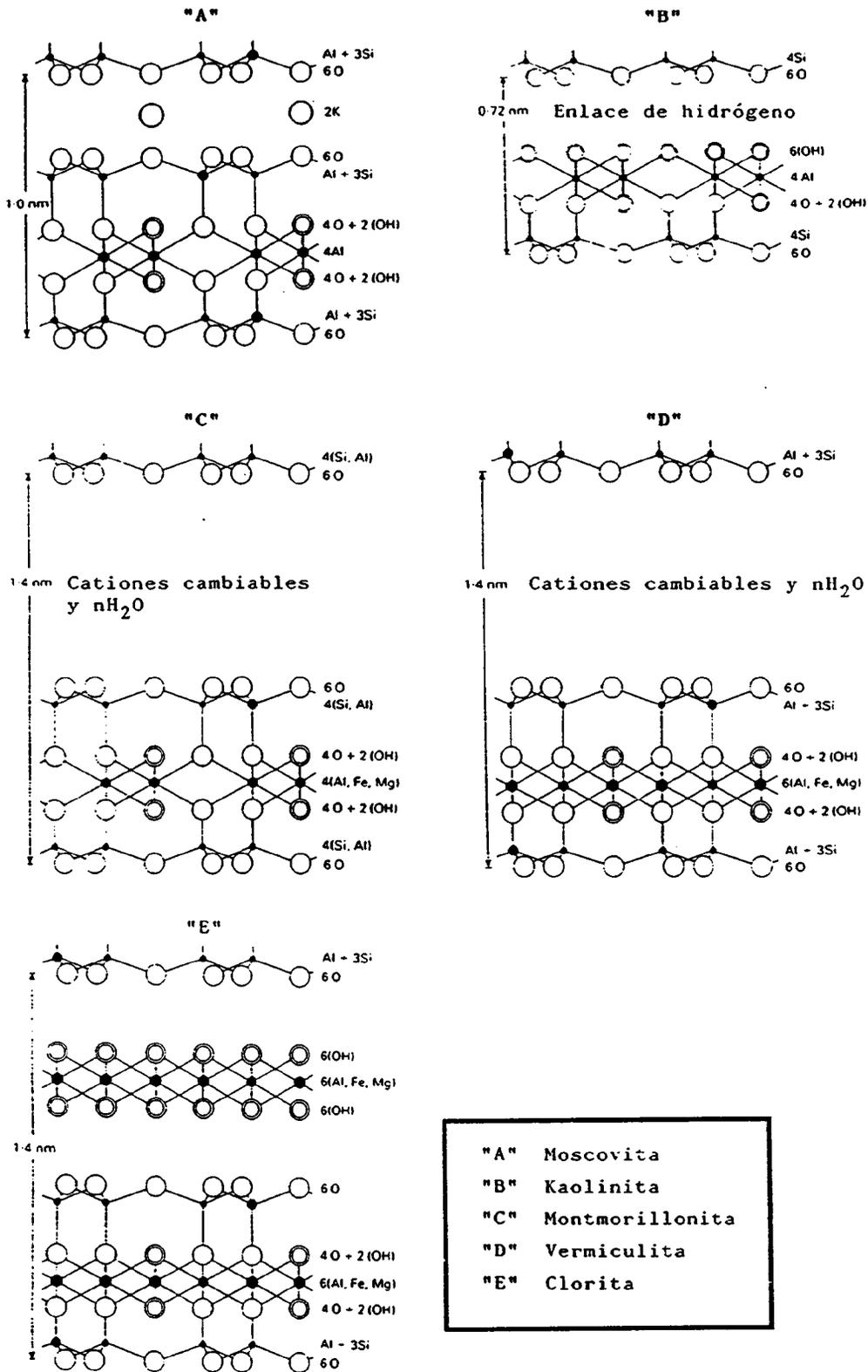


Figura 1. Diagrama representativo de la estructura cristalina de diversas arcillas.

Sistema USDA

* Arena	—————	2,0-0,05
+ Muy gruesa	—	2,0-1,0
+ Gruesa	—	1,0-0,5
+ Media	—	0,5-0,25
+ Fina	—	0,25-0,10
+ Muy fina	—	0,10-0,05
* Limo	—————	0,05-0,002
* Arcilla	—————	< 0,002

Sistema ISSS

* Arena	—————	2,0-0,05
+ Gruesa	—	2,0-0,2
+ Fina	—	0,2-0,02
* Limo	—————	0,05-0,002
* Arcilla	—————	< 0,002

La textura del suelo indica las proporciones entre la arena, el limo y la arcilla de la tierra fina. Existen diversas clasificaciones, que establecen clases texturales a las que se denomina de una forma concreta; una de las más conocidas es la del sistema USDA, cuya mejor expresión es el diagrama triangular que reproducimos en la Figura 2.

La cantidad de elementos gruesos puede ser de gran importancia respecto de las características de un suelo concreto. Por ese motivo también se les presta atención y existen clasificaciones en base a su forma y tamaño; a partir de un cierto porcentaje se convierten en modificadores de las clases texturales.

2.5. Estructura del suelo

Así se denomina a la combinación o agrupación de partículas individuales de suelo para dar lugar a agregados, siendo una característica que depende de factores como la textura del suelo, el contenido en materia orgánica y la presencia de cationes bivalentes, entre otros. Su descripción completa exige definir su tipo, clase y grado.

* *Tipo de estructura.* Hace referencia a la forma de los agregados y a su disposición en el perfil del suelo. Se distinguen los siguientes tipos (ver Figura 3).

- + *Laminar:* Capas generalmente horizontales, con la dimensión vertical muy limitada en relación con las otras dos.
- + *Prismática:* En forma de prismas dispuestos verticalmente, caras bien definidas, vértices angulares.
- + *Columnar:* Sólo se diferencia del anterior en que la cara superior es redondeada, a modo de cápsula.
- + *En bloques:* poliédricos o esferoidales, con las tres dimensiones del mismo orden de magnitud. Pueden ser:
 - *angulares:* caras planas, la mayoría de los vértices bien definidos.
 - *subangulares:* mezcla de caras planas y redondeadas, con muchos vértices redondeados.
 - *granular:* esferoides de poliedros de caras planas o curvas pero que, a diferencia de los anteriores, no se ajustan totalmente con las caras de los agregados contiguos.

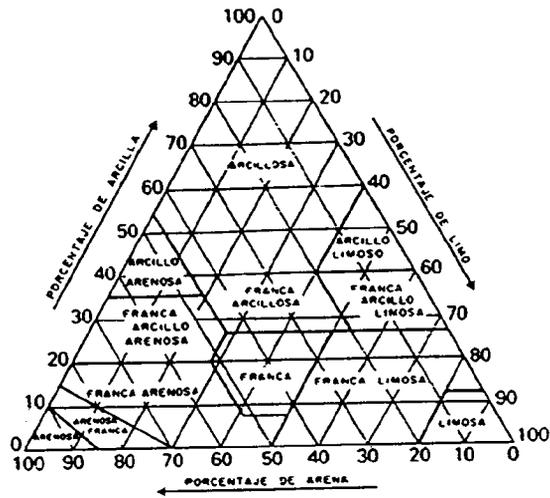


Figura 2. Clases texturales (USDA).

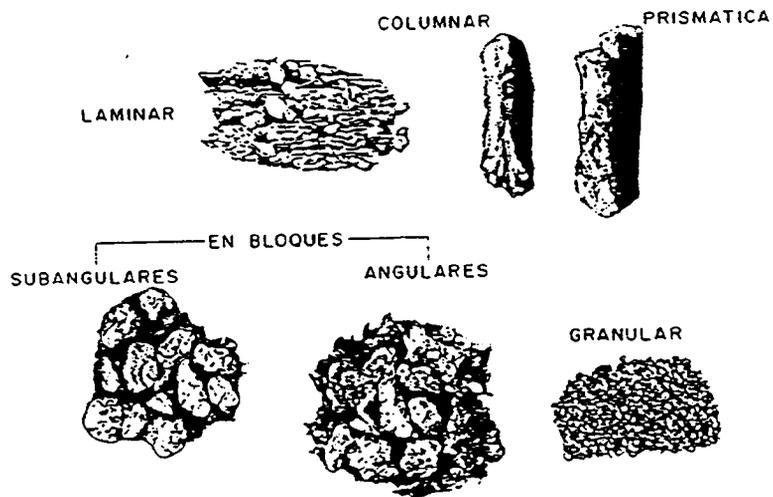


Figura 3. Tipos de estructura del suelo.

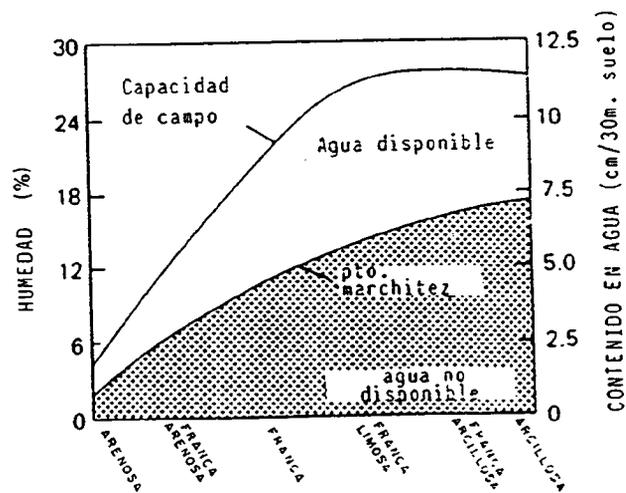


Figura 4. Relación entre la humedad del suelo y la textura.

**Clases de estructura.* Definidas en base al tamaño de los agregados, diferenciando las siguientes (tamaño en mm):

	Laminar	Prismática	Columnar	Bloques angulares	Bloques subangulares	Granulares
Muy fina	< 1	< 10	< 10	< 5	< 5	< 1
Fina	1-2	10-20	10-20	5-10	1-50	1-2
Media	2-5	20-50	20-50	10-20	10-20	2-5
Gruesa	5-10	50-100	50-100	20-50	20-50	5-10
Muy gruesa	> 10	> 100	> 100	> 50	> 50	> 10

Tabla 2. CLASES DE ESTRUCTURA DEL SUELO

* Grado de estructura: Clasificación basada en la adhesión, cohesión o estabilidad dentro de los agregados y entre ellos. Se distinguen cuatro grados que se designan del 0 al 3:

- + 0. *Sin estructura:* No se observa agregación ni líneas naturales que muestren ordenamiento de las partículas de suelo. Si se trata de material coherente se llama *masiva* y si no es coherente *granular simple o suelta*.
- + 1. *Débil:* Agregados poco definidos, difícilmente observables en las condiciones naturales.
- + 2. *Moderada:* Agregados bien formados, son evidentes y perdurables, pero no se distinguen en suelo no alterado.
- + 3. *Fuerte:* Agregados duraderos que son muy evidentes en suelo no alterado. Se adhieren débilmente entre ellos, soportan desplazamientos y se mantienen bien definidos aun cuando se altere el suelo.

2.6. Humedad del suelo

Los espacios existentes entre (y dentro de) los agregados estructurales están ocupados por agua, por aire o por ambos a la vez según sea el tipo de huecos (de poros) y el grado de humectación del suelo. Al volumen de poros se le denomina porosidad del suelo y la densidad aparente hace referencia al suelo en su estado natural, es decir, con espacios entre los agregados.

Tras saturar un suelo, en primer lugar drena el agua gravitacional, que ocupaba los macroporos (diámetro > 0,06 mm), quedando el suelo en un estado de humedad que se denomina de Capacidad de Campo. A partir de entonces, el agua ocupa los microporos y se mueve básicamente por medio de las fuerzas capilares; el Punto de Marchitez indica el estado de humedad en el que las plantas no pueden extraer agua y, por tanto, ha desaparecido el Agua Disponible. El resto de humedad del suelo queda ligada a las partículas del mismo con fuerzas superiores y no es accesible a las plantas (Ver Figura 4).

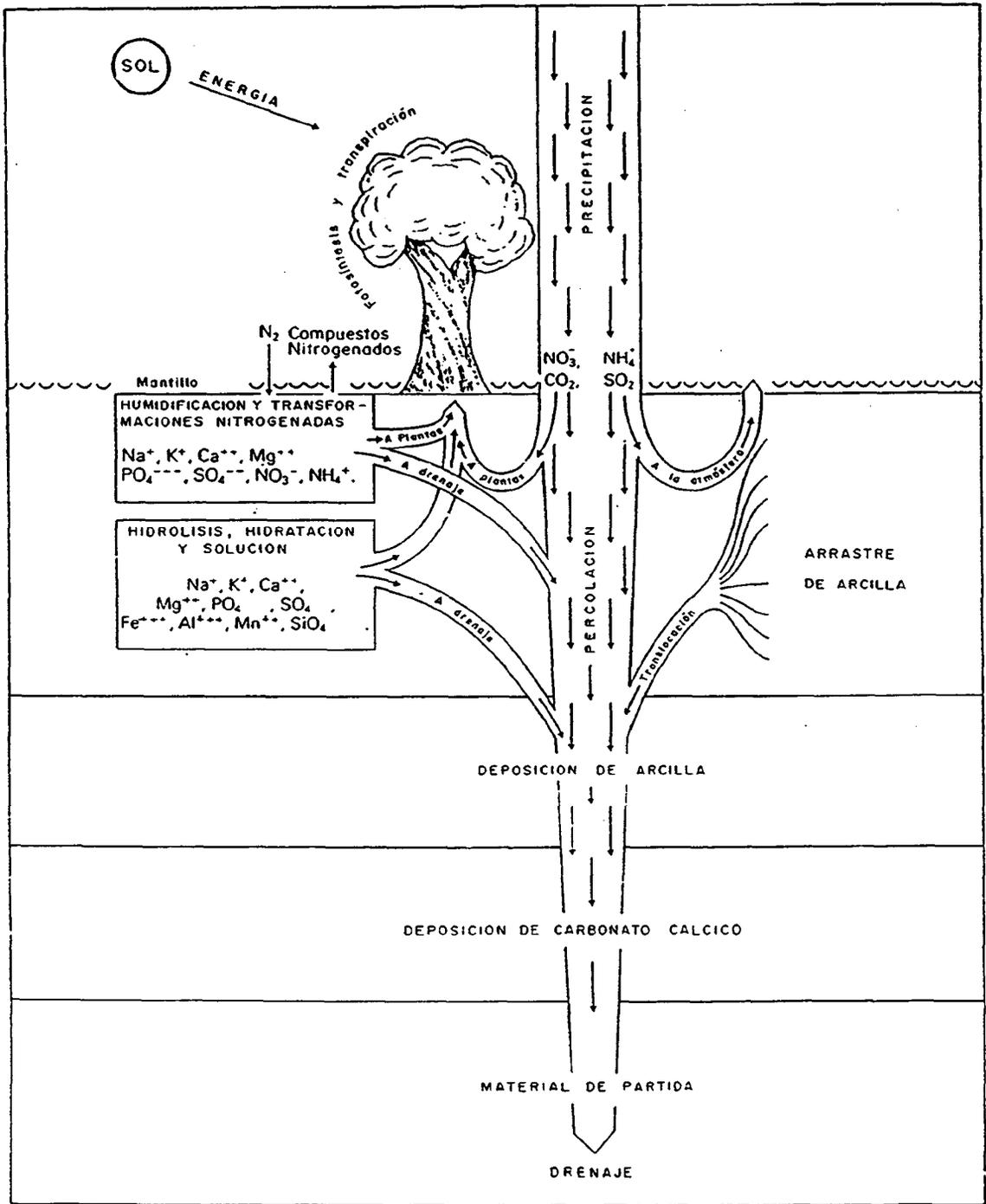


Figura 5. El agua en la formación de los suelos.

Se entiende por *consistencia* a las manifestaciones de las fuerzas de cohesión y adhesión que actúan en el suelo en los diferentes estados de humedad y se caracteriza por la facilidad con que se rompe o deforma; además del contenido en agua del suelo esta característica está muy relacionada con otras como la textura, la estructura o la mineralogía del suelo. En edafología se establecen diferencias en base a la adherencia, plasticidad, firmeza, friabilidad, dureza, blandura y soltura; en ingeniería se habla también de la penetrabilidad, de los límites de Atterberg, etc.

2.7. Movimiento del agua en el suelo, encharcamiento y drenaje

La red de los mayores poros, principalmente los huecos entre agregados, es de vital importancia para que el agua en exceso drene permitiendo la entrada de aire en el suelo. La facilidad con que el agua pasa por el suelo se denomina *permeabilidad*. Se mide en términos de conductividad hidráulica y está muy relacionada con otras propiedades del suelo.

Vinculado con esta característica del suelo, sin lugar a dudas el concepto más importante es el de *balance hídrico*, que puede particularizarse tanto en el tiempo como en el espacio. Además, no sólo es necesario conocer las entradas y salidas del balance sino también los aspectos cualitativos del mismo (aporte o arrastre de sustancias). La Figura 5 es un buen esquema de los componentes del balance y ayuda a comprender el papel jugado por el agua en la génesis y en el comportamiento de los suelos.

2.8. Atmósfera del suelo

Se denomina así a la mezcla gaseosa que ocupa los poros del suelo no rellenados con agua. Su composición difiere algo del aire atmosférico pues tiene algo menos de oxígeno (20,5 frente a 20,9%) y mucho más anhídrido carbónico (0,5 a 5% en vez de 0,03%); este CO_2 proviene de la respiración de las raíces de las plantas y de los microorganismos del suelo. En consecuencia, es muy importante que el suelo esté bien aireado para que se renueve su contenido y se equilibre con el aire atmosférico.

En los suelos poco estructurados o mal drenados se pueden producir condiciones anaerobias, perjudiciales para las plantas; incluso, en suelos que no presentan esas características se pueden plantear anaerobismo muy localizado, por ejemplo, en el interior de los agregados.

2.9. Biología del suelo

La mayoría de los organismos que viven en el suelo participan en el complejo proceso de descomponer la materia orgánica bruta en humus, incluyendo en esta afirmación desde las lombrices de tierra hasta los microorganismos saprofitos; las

excepciones corresponden a aquellos animales que horadan el suelo para guarecerse (tejonas, conejos) o los que se alimentan de los organismos del suelo (topos).

El proceso de transformación de los restos vegetales en materia orgánica es extraordinariamente complejo, variando su velocidad y el resultado final en función de los organismos presentes y de otras circunstancias como las climáticas, humedad del perfil, aireación del suelo, reacción del suelo (óptimo entre pH 6 y 8) y disponibilidad de nutrientes minerales.

Aunque la mayoría de las bacterias descomponen la materia orgánica (saprofitas), algunas están implicadas en las transformaciones que tienen lugar en el suelo de los nutrientes de las plantas, destacando el papel de los *Rhizobium* en la fijación del nitrógeno atmosférico. Los hongos son propios de suelos bien aireados aunque soportan condiciones más ácidas que las bacterias; un caso particular son las micorrizas, especialmente beneficiosas en asociación con las raíces de plantas superiores. Los actinomicetos, no muy frecuentes, son los responsables del olor que tiene la tierra del horizonte superficial cuando se humedece.

2.10. Química del suelo

La arcilla y el humus son los responsables de la mayor parte de la actividad química de un suelo y ambos constituyen la fracción coloidal del mismo. La Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) es una característica de cada componente de esta fracción, siendo unos valores representativos los siguientes:

CIC en meq/100 gr.

Kaolinita	3-15
Illita	10-40
Montmorillonita	80-150
Vermiculita	100-150
Materia orgánica	200

Los cationes compensan las cargas negativas de la estructura de los componentes coloidales, estableciéndose un equilibrio con la solución del suelo que conlleva un intercambio entre cationes químicamente equivalentes. Este proceso es más o menos difícil en función de la fuerza con que están sujetos a la estructura de las arcillas o de la materia orgánica y del tipo de cationes en juego; sin embargo, el principal factor que influye es la concentración en la solución del suelo, siendo mayor el intercambio en concentraciones altas. La composición del complejo de cambio refleja los cationes liberados en la meteorización del material original junto con las pérdidas por lavado y las adiciones externas.

Uno de los cationes que puede equilibrar esas cargas negativas es el hidrógeno, cuya presencia está muy relacionada con la reacción del suelo (pH) y con la saturación por bases del complejo de cambio. Suelos muy ácidos resultan poco fértiles porque a pH bajos algunos nutrientes indispensables no están disponibles para las plantas y por la toxicidad de ciertos cationes como el aluminio. La tolerancia de las plantas naturales y cultivadas a la acidez del suelo es muy variable y se combate de diversas formas, siendo la más habitual el encalado.

El exceso de sales en el suelo resulta muy perjudicial para los cultivos, debido principalmente a las diferencias de presión osmótica entre el agua de las plantas y la solución del suelo; los problemas se agravan si predomina el sodio, pues la dispersión de la arcilla lleva consigo el deterioro de la estructura del suelo y, por consiguiente, unas malas condiciones físicas.

En el suelo se producen otras reacciones químicas como los procesos de precipitación y disolución, por ejemplo, de compuestos de calcio, hierro y aluminio, o los de oxidación-reducción, relacionados con las diversas formas en que se presentan en el suelo el nitrógeno, fósforo, azufre, manganeso y hierro.

2.11. Fertilidad del suelo

Las raíces de las plantas extraen la mayoría de los nutrientes minerales directamente de la solución del suelo, cuya concentración en solutos es muy baja e inferior a la que se encuentra en la planta. Para que no se agote el suelo será necesario reponer esos nutrientes, que procederán, básicamente, de la fracción coloidal y de los fertilizantes; como es obvio, las exigencias son distintas en función de las plantas naturales o cultivos en juego.

La estimación de la fertilidad del suelo pasa por conocer los nutrientes en la solución del suelo y las reservas acumuladas y que pueden estar disponibles a las plantas (hay muchas situaciones intermedias posibles respecto de la disponibilidad). Para valorar estas cantidades se han desarrollado diversos métodos que se diferencian en el método de extracción y en el extractante utilizado, siendo el objetivo simular las condiciones naturales del suelo y la absorción por las plantas.

Al hablar de nutrientes se hace referencia a: nitrógeno, fósforo, azufre, calcio, magnesio, potasio y oligoelementos como hierro, manganeso, cobre, zinc, molibdeno y boro.

3. CLASIFICACION Y CARTOGRAFIA DE SUELOS

3.1. Los sistemas de clasificación. Soil Taxonomy, USDA.

Al igual que cuando se trata de clasificar cualquier otro tipo de elementos individuales, se denomina clasificación de suelos a la ordenación sistemática de los suelos en grupos o categorías según sus características; las agrupaciones más globales, primarias, se realizan en base a las características generales y las subdivisiones de las mismas en función de diferencias más detalladas en propiedades concretas.

La denominación y clasificación de los suelos tiene dos partes, que son la que se refiere a los horizontes del suelo y la que corresponde al suelo en su conjunto. En el momento actual no existe un acuerdo internacional pleno sobre su nomenclatura y clasificación, pues los suelos son algo muy complejo, se desconoce bastante de muchos suelos y frecuentemente no está muy clara la finalidad de la clasificación. Existen diversos sistemas de clasificación, unos con un enfoque más genético (clasificaciones rusa, francesa, de Marbut, Robinson, Tomaszewski, Kubiěna, Mückenhausen, etc) y otros más objetivos y cuantitativos (Soil Taxonomy, FitzPatrick, ORSTOM, etc.) Algunos países han desarrollado sistemas especialmente adaptados a los suelos de su territorio; el sistema FAO, preparado para la leyenda del Mapa de Suelos del Mundo, no los agrupa en diferentes categorías pues está constituido por la lista de unidades de suelo ubicadas todas ellas al mismo nivel.

Sin lugar a dudas, la Soil Taxonomy del USDA es el sistema más aceptado y extendido y el intento más sólido de considerar la mayoría de los suelos del planeta; por estas razones le dedicamos en este texto una atención especial. Está basado en la definición de una serie de características diagnóstico que son las siguientes:

- * *Horizonte superficial, epipedión*, que puede ser: antrópico, hístico, mólico, ócrico, melánico y úmbrico.
- * *Horizonte subsuperficial*, distinguiéndose: agrícola, albico, argílico, cálcico, cámbico, duripan, fragipan, gypsico, kándico, nátrico, óxico, petrocálcico, petrogypsico, plácico, sálico, sómbrico, espódico y sulfúrico.
- * *Otras características diagnóstico*: Cambio textural abrupto; propiedades volcánicas; hinchamiento al humedecerse; presencia de nódulos cementados con sílice; microrrelieve gilgai; contacto lítico o paralítico; moteados por encharcamiento; posibilidad de subsidencia tras el drenaje de un suelo; capa de suelo permanentemente helada; cementación férrica; presencia de plintita; caras de deslizamiento entre agregados estructurales; concentración pulvurulenta de carbonato cálcico; regímenes de humedad y de temperatura del suelo; presencia de materiales orgánicos en suelos inundados; límites lobulados e irregulares entre ciertos horizontes; tipos de materiales meteorizables.

Respecto de estas características diagnóstico señalaremos que algunos nombres son indicativos por sí mismos aunque, por supuesto, para conocer su significado será necesario recurrir a las publicaciones específicas. También conviene advertir que estos horizontes diagnósticos no equivalen plenamente a los horizontes genéticos antes definidos (Perfil del suelo, Apartado 2.3.), pues se definen en términos cuantitativos para establecer diferencias entre unidades del sistema taxonómico, mientras que aquellos expresaban un juicio cualitativo sobre los procesos que se cree han tenido lugar en la formación de los suelos.

El sistema se estructura en seis categorías orden, suborden, gran grupo, subgrupo, familia y serie, definidas de la siguiente forma:

- * *Orden*: Se diferencian por la presencia o ausencia de horizontes diagnósticos o de características que muestran los procesos dominantes en el proceso de formación de los suelos.
- * *Suborden*: Los criterios de diferenciación varían según los órdenes y se han creado para ajustar más los criterios utilizados al definir los órdenes.
- * *Gran grupo*: De acuerdo con los regímenes de humedad y temperatura del suelo, con la saturación por bases y con la expresión de los horizontes.
- * *Subgrupo*: Puede ser de tres estilos según se trate del concepto *central* del gran grupo, de *intergrados* o formas de transición con otros órdenes, subórdenes o grandes grupos, o finalmente, sean *extragrados* pues tengan propiedades no representativas del gran grupo pero sin ser transiciones.
- * *Familias*: Intentan agrupar los suelos dentro de un subgrupo en función de ciertas propiedades físicas y químicas que afectan a su uso y manejo (textura, mineralogía, temperatura y espesor del suelo).
- * *Serie*: Es la categoría de menor nivel; sus límites se definen de forma más detallada que en los otros niveles, permitiéndose variaciones estrechas. Frecuentemente se denominan con nombres locales y son el principal soporte para transmitir información de cualquier estilo de un área a otra. Constituyen el punto de partida del sistema, se han diferenciado más de 11.000 y en ellas se basan los aspectos más aplicativos de esta clasificación de suelos.

3.2. Los mapas de suelos. Objetivos y realización.

Tal y como se ha venido exponiendo, los suelos de un territorio no son iguales al variar espacialmente los factores y los procesos de formación; la diversidad dependerá de muchos aspectos, aunque ya desde el principio cabría hacer una primer desglose en base al tamaño del área considerada y al detalle exigido por la finalidad del estudio. La cartografía de suelos es la representación gráfica de las unidades homogéneas, definidas de acuerdo con una leyenda, que muestra la distribución y los límites de los suelos existentes en el área. El mapa y la memoria explicativa son complementarias pues constituyen un todo.

La necesidad de preparar estos mapas temáticos surge cuando no existen previamente otros que puedan aportar la información requerida con la precisión o el enfoque adecuados (ver Tablas 1 y 3). Aunque parece obvio, indicaremos que no se debe pretender una gran precisión en la cartografía con poco esfuerzo, ni elaborar una leyenda que satisfaga a todos los usuarios imaginables, ni clasificar los suelos de mejor a peor pues siempre habrá que indicar respecto de qué, ni producir por sí sólo estimaciones precisas de los rendimientos de los cultivos ni, por último, hacer recomendaciones sobre el uso más idóneo de unas tierras pues en la decisión participan también otros factores.

En la Tabla 3 se especifican los tipos de estudios de suelos más comúnmente aceptados, debiendo tomar los datos sobre los diferentes aspectos como orientativos. De su contenido se deduce que cada objetivo tiene una determinada escala y, por tanto, un cierto detalle. Su preparación exige unos trabajos de campo, laboratorio y elaboración diferentes según sea el caso, desarrollados por especialistas asistidos por personal dedicado a trabajos de informática, cartografía, mecanografía, etc.

Uno de los instrumentos de mayor utilidad en la preparación de mapas edafológicos ha sido la teledetección en sus diversas formas, desde las tradicionales fotos aéreas en blanco y negro hasta las imágenes desde satélites (Tabla 4). Su aplicación ha sido variable sirviendo en algunos casos como cartografía de base y en otros como elemento indispensable de interpretación. No obstante, por ahora no es habitual emplear las técnicas más avanzadas (radar lateral, satélite), sobre todo en estudios de detalle; por su coste, disponibilidad y utilidad, las más frecuentes son las fotos aéreas pancromáticas, cuyas características más relevantes son la escala y la fecha del vuelo.

El trabajo de campo es, sin lugar a dudas, el punto de partida fundamental en cartografía de suelos, siendo la descripción de perfiles el instrumento más adecuado. Al fin y al cabo, se trata de conocer un espacio tridimensional continuo por medio de un número discreto de puntos de observación (Figura 6). Es indispensable para el edafólogo aunque disponga cada vez de más medios y se apoye en características visibles del terreno, siendo esta consideración más cierta cuanto mayor sea la escala del trabajo (Figuras 7 y 8). Los aspectos más importantes en relación con el número y tipo de observaciones son:

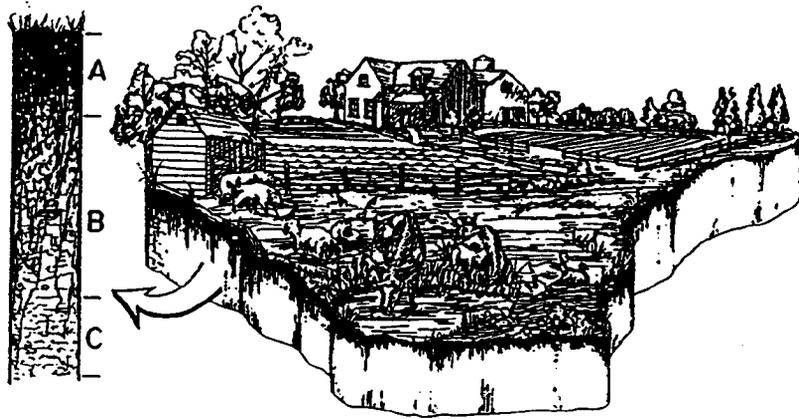
- * La densidad de observaciones suele estar en torno a 1 por cada 2 cm² de mapa final, lo que supone una cantidad por unidad de superficie en función de la escala del trabajo. Esa cifra es únicamente orientativa, media, que se verá modificada por los objetivos concretos del estudio o en función de la complejidad de la zona.
- * Dicha densidad está referida a aquellas situaciones en las que se dispone de fotografías aéreas adecuadas para poder realizar fotointerpretación, cosa que en nuestro contexto sucede en la mayoría de los casos. No obstante, si no ocurriera así habría que aumentarla, especialmente en los estudios a menor escala.
- * No todas las observaciones de suelos se hacen en calicatas expresamente abiertas para el estudio sino que, complementariamente a las anteriores, también se utilizan perfiles naturales, trincheras, cortes de carretera, sondeos de barrena, etc.

Clase de estudio o mapa y niveles de los mismos	Escala		Equivalencia de 1 cm ² de mapa	Distancia media entre observaciones de campo	Unidades cartográficas	Ejemplos de objetivos de los estudios
	Rango de variación	Más habituales				
Nivel 5. Exploratorio y recopilatorio	1/1.000.000 y menor	-	≥ 100 Km ²	-	Niveles taxonómicos más generales. Vg. alúsoles, suelos pardos, etc.	Exposiciones; atlas nacionales; enseñanza; análisis previos.
Nivel 4. Reconocimiento	1/500.000 a 1/120.000	1/250.000	625 Has	2,5 Km	Que muestran áreas definidas, por ejemplo, combinando clases generales de paisaje y grandes grupos de suelos.	Inventarios de recursos naturales a nivel nacional o regional; ordenación territorial nacional o regional.
Nivel 3. Semidetallado	1/100.000 a 1/30.000	1/50.000	25 Has	500 m	Asociaciones, series; unidades definidas combinando formas del relieve y asociaciones o series	Estudios de viabilidad para proyectos; planeamiento regional.
Nivel 2. Detallado	1/25.000 a 1/10.000	1/25.000 1/20.000 1/10.000	6,25 Has 4 Has 1 Ha	250 m 200 m 100 m	Series, fases de series, algunas asociaciones y complejos de suelos	Asesoramiento agrícola; proyectos de ordenación; estudios de riego; estudios para el manejo de áreas perturbadas
Nivel 1. Intensivo	Mayor que 1/10.000	1/5.000	0,25 Has	50 m	Series, fases de series, características concretas de suelos	Estudios para áreas urbanas y perturbadas; estudios especiales.

TABLA 3. ESCALAS DE LOS MAPAS DE SUELOS

SISTEMA	LONGITUDES DE ONDA	RESOLUCION	CARACTERISTICAS ESPECIALES	APLICACIONES EN ESTUDIOS DE SUELOS (O RELACIONADOS CON ELLOS)
Fotografía aérea normal	0,4-0,7 μm	Muy alta	-	Numerosas
Fotografía monocroma, infrarrojo cercano.	0,7-0,9 μm (además del visible entre 0,4 y 0,7)	Alta	Reflexión fuerte de la clorofila, absorción del agua	Agua superficial y problemas de drenaje; diferenciación de especies arbóreas
Fotografía en color	0,3-0,7 μm	Alta	Color de la superficie del terreno, color de la vegetación.	Estudios de las áreas urbanas y periurbanas; demostraciones y exposiciones.
Fotografía en falso color	0,5-0,9 μm	Alta	Resalta las variaciones en la vegetación.	Mapas de usos del suelo y de vegetación; estudios de suelos en zonas afectadas por las mareas.
Infrarrojo térmico	8-14 μm	Baja	Registra el calor emitido por la superficie del suelo	Ninguna
Radar lateral desde aviones (SLAR)	0,8-3,0 cm	Muy baja	Las nubes no son un impedimento	Reconocimiento en áreas nubosas
Scanner multiespectral (MSS)	0,3-1,1 μm . en bandas	Alta	Permite la identificación de respuestas espectrales	Identificación de cultivos
Imágenes (MSS) tomadas desde satélites.	0,5-1,1 μm . en bandas	Alta en los estudios generales. Menor en detalle	Proporción información semejante de grandes áreas a la vez	Visiones globales de grandes áreas

TABLA 4. ALGUNAS CARACTERISTICAS DE LOS SISTEMAS DE TELEDETECCION RESPECTO DE LOS ESTUDIOS DE SUELOS



PERFIL DEL SUELO

Figura 6. Los suelos de un área se estudian por medio de perfiles representativos.



Figura 7. La interpretación de los diversos componentes del paisaje ayuda al edafólogo en su trabajo de campo, aunque no le aporte una delimitación precisa entre las unidades de suelo.

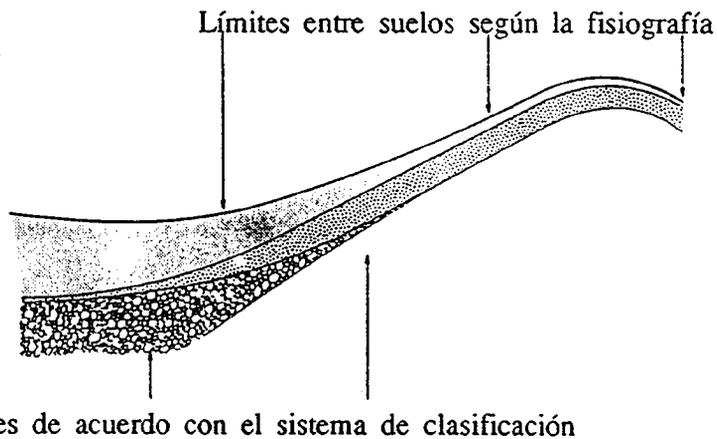


Figura 8. Los límites entre unidades fisiográficas y de suelos no siempre coinciden.

- * La localización de las observaciones puede realizarse de forma regular, según retículas, o de forma variable, seleccionando los puntos más representativos. Ambos tienen ventajas e inconvenientes, aunque el edafólogo experimentado suele utilizar el segundo, siempre y cuando conozca previamente la zona a través del trabajo de campo preparatorio y de la fotointerpretación.
- * De cada observación se debe anotar los datos generales de la zona, los particulares del perfil del suelo y lo relacionado con su uso y aprovechamiento. La guía de FAO para describir perfiles pormenoriza cada aspecto de la descripción completa de un suelo.
- * De los horizontes de perfiles seleccionados, en calicatas y sólo excepcionalmente en otro tipo de observaciones, se toman muestras de alrededor de 1 Kg que se deben identificar y empaquetar de forma adecuada; al enviarlos al laboratorio se indicará los análisis a realizar en cada una.
En ocasiones puede ser necesario tomar muestras especiales para análisis específicos; ejemplos serían las muestras inalteradas para el estudio de la relación suelo-agua, trozos de plantas para análisis foliar, estudio del Carbono 14 en algún horizonte, etc.

La cartografía y la clasificación de suelos son inseparables y las unidades cartográficas se corresponden con niveles taxonómicos concretos del sistema elegido. Siempre se plantean los problemas de definir la leyenda del mapa, de la precisión de los límites entre unidades y de la homogeneidad interna de las mismas (problemas que, por otra parte, son comunes a otras cartografías temáticas).

Continuando con Soil Taxonomy, la unidad taxonómica elemental, la *serie*, coincide con las unidades cartográficas en los mapas más detallados, aunque en ocasiones sea necesario diferenciar *fases* con el objeto de precisar unas determinadas características de importancia respecto del uso y manejo de los suelos. En mapas detallados y semidetallados es frecuente recurrir a unidades compuestas, *asociaciones* o *complejos de series*, pues no son diferenciables a la escala utilizada. En estudios más generales se suelen utilizar categorías taxonómicas superiores, siendo la precisión y la utilidad de los mapas características que van unidas a la escala, al detalle, del trabajo. La Figura 9 muestra una parte de un mapa de suelos.

Finalizaremos este apartado haciendo una breve referencia a los Sistema de Información Geográfica (SIG), que en el futuro permitirán modelar los procesos de formación de suelos, sus propiedades y los paisajes en los que se ubican a partir de bases de datos geográficas que simulen los diferentes factores formadores del suelo. Los componentes del SIG son: recogida, almacenamiento, recuperación, análisis y exposición visual de los datos. La información de suelos y los modelos digitales del terreno pueden combinarse en el SIG con modelos hidrológicos y paisajísticos para generar visiones gráficas o informaciones estadísticas relacionadas con las complejas relaciones espaciales entre las diferentes variables del suelo. Tanto los técnicos como el público interesado podría disponer de información gráfica con una alta capacidad de predicción sobre aspectos muy diversos relacionados con el uso de los terrenos; la cuestión radica en disponer de la información necesaria, cuantitativa y cualitativamente hablando.



Figura 9. Fragmento de un mapa detallado de suelos, escala 1/20.000.

Para su elaboración se han digitalizado los límites definidos sobre ortofotos actuales y superpuesto sobre una base geográfica seleccionada que contiene elementos tales como carreteras y caminos rurales, redes de acequias, casco urbano, etc.

Los sistemas de cartografía automática actualmente disponibles permiten integrar esta información temática con otras de diferente estilo, potenciando extraordinariamente la posibilidad de análisis y su utilización. La planimetría automatizada y los medios de reproducción, incluso a todo color, suponen ayudas adicionales en la elaboración y difusión de estos estudios.

4.- EVALUACION DE TIERRAS

4.1.- Conceptos básicos

De un modo u otro, el hombre ha venido evaluando tierras a lo largo de toda su historia pues siempre ha pretendido asignar a un terreno el uso que creía más acorde con sus condiciones. El conocimiento en cada época era fruto de la experiencia acumulada, que la obtenía de los errores y aciertos anteriores en un proceso que podríamos denominar de aproximaciones sucesivas, basado principalmente en la capacidad de observación.

De acuerdo con Brinkman y Smith, evaluar tierras "es el proceso de recoger e interpretar los datos básicos de suelos, clima, vegetación y otros aspectos del terreno como forma de identificar y hacer una comparación con usos distintos de los actuales, más prometedores, y hacerlo en términos socioeconómicos". Por tanto, la evaluación de tierras une los aspectos físicos, biológicos y técnicos con los sociales y económicos; no es puramente económica ni tampoco estrictamente física sino la utilización de parámetros económicos y sociales para valorar los datos físicos.

Su objetivo fundamental es orientar las decisiones en el uso de las tierras, de modo que se aprovechen mejor y no se produzca deterioro en ellas (obsérvese que este objetivo coincide con el de desarrollo sostenible, anteriormente citado). Para mejorar el uso actual de unos terrenos será necesario introducir modificaciones en uno o varios de los aspectos que condicionen ese uso; los métodos que permiten predecir el resultado de esos cambios de forma valorada y precisa, disminuyendo el riesgo al error (al fracaso), son los que constituyen el procedimiento de evaluación de tierras.

Como forma de introducir el tema, se expone la definición de los conceptos fundamentales relacionados con la evaluación de tierras y que son:

* *Area de terreno*: Zona concreta de la superficie terrestre situada geográficamente en un lugar específico; para definir sus características es necesario conocer sus atributos razonablemente estables, o cíclicamente predecibles, de la biosfera por encima y debajo de la superficie y que son la atmósfera, el suelo, las rocas subyacentes, la topografía, las disponibilidades de agua, las poblaciones de plantas y animales y los resultados de la actividad humana pasada y presente pues, todos ellos, ejercen una influencia significativa en los usos actuales y futuros de las tierras por el hombre.

Esta definición, de FAO, es suficientemente amplia y completa como para considerar la mayoría de los factores que inciden en el uso actual y en las posibilidades de actuación para el futuro. Las tierras que se evalúan son las definidas de este modo y los métodos deben responder a la complejidad de la definición.

* *Uso de las tierras*: Concepto de carácter general a través del que se pretende definir la forma como se utiliza, o se puede utilizar, un terreno. Se suelen con-

siderar diferentes tipos: a) *Tipos principales*, división primaria empleada en trabajos cualitativos cuyos ejemplos serían agricultura de secano, de regadío, uso forestal, recreo y turismo, etc.; b) *Tipos de utilización*, definidos con mayor detalle y propios de trabajos cuantitativos; ejemplos de los mismos serían plantación de manzanos en regadío, robledal, etc.; c) *Uso múltiple*, más de un tipo en la misma unidad como, por ejemplo, pastoreo en una zona de hayedo poco denso; d) *Uso compuesto*, zona con diversos usos pero que se trata como una unidad pues no es diferenciable a la escala y detalle del trabajo.

Para caracterizar un uso se utilizan variables como las sociales, infraestructurales, producto obtenido, inputs necesarios para obtener la producción y forma de manejo y laboreo. Como se podrá deducir, definir un uso del suelo no significa solamente constatar cómo se ocupa sino, también, conocer los condicionamientos del mismo. Y esto es de especial importancia pues introducir cambios en el uso implica modificar los factores que lo condicionan y conocer la viabilidad de la transformación significa evaluar la capacidad para modificarlos.

Las unidades cartográficas representan sobre un mapa las tierras homogéneas, aquellas que tienen el mismo tipo de utilización; para definir las se utilizan criterios relacionados con las condiciones naturales o con otras. Como es lógico, pueden ir referidas a la situación actual o futura; los criterios de intensidad, escala y detalle son similares al caso de los suelos para los diferentes tipos de estudios.

- * *Productividad de un terreno*: Es el resultado de las interrelaciones entre los inputs empleados en los tipos de utilización y los recursos naturales. Por tanto, destaca la necesidad de definir adecuadamente el tipo de utilización, por una parte, y los atributos naturales, por otra. La productividad, concepto genérico, puede medirse en términos estrictamente económicos o, también, con otros parámetros tales como los medioambientales, de bienestar social, etc.
- * *Características y cualidades de un terreno*: Son las variables que las definen: las *características* son atributos simples que pueden medirse o estimarse mientras que las *cualidades* son atributos complejos que actúan de una forma distinta y que pueden expresarse en forma positiva o negativa para un uso específico. En la Tabla 5 se dan las características y cualidades más frecuentemente utilizadas y que hacen referencia a aspectos relacionados con los recursos naturales; se presenta para ayudar a entender mejor los conceptos y se podrían elaborar otras tablas para considerar aspectos como los sociológicos, económicos o de manejo del suelo. El concepto de *criterio de diagnóstico* va muy unido a los anteriores y hace referencia a aquellas características y cualidades que se emplean en un determinado sistema de evaluación.

A. EN RELACION CON EL SUELO	
CARACTERISTICAS	CUALIDADES
Textura y pedregosidad	Facilidad de laboreo; disponibilidad de agua para las plantas; drenaje y aireación; fertilidad; riesgo de erosión por el agua; permeabilidad; aptitud para el riego; penetrabilidad por las raíces.
Rociedad, pedregosidad superficial	Facilidad de laboreo; disponibilidad de agua para las plantas.
Profundidad del suelo	Disponibilidad de agua para las plantas; facilidad de laboreo; penetrabilidad por las raíces.
Estructura del suelo, incluyendo capas limitantes por su compactación o cementación.	Riesgo de erosión cólica; riesgo de erosión hídrica; penetrabilidad por las raíces; disponibilidad de agua para las plantas.
Materia orgánica y distribución de las raíces.	Disponibilidad de agua para las plantas; riesgo de erosión cólica; riesgo de erosión hídrica; facilidad de laboreo.
pH/carbonatos/yeso	Fertilidad del suelo, alcalinidad del suelo.
Mineralogía de las arcillas	Riesgo de erosión hídrica; facilidad de laboreo.
Análisis químicos tales como NPK y elementos tóxicos.	Fertilidad; toxicidad.
Permeabilidad del suelo.	Drenaje y aireación; disponibilidad de agua para las plantas; aptitud para el riego.
Capacidad de almacenamiento de agua.	Disponibilidad de agua para las plantas.
Infiltración/escurrimiento.	Riesgo de erosión hídrica.
Salinidad del suelo.	Drenaje; aptitud para el riego.
Color del suelo y motecado.	Drenaje y aireación.
Material parental del suelo	Fertilidad, incluyendo deficiencias y toxicidades.

D. EN RELACION CON LAS CONDICIONES CLIMATICAS	
CARACTERISTICAS	CUALIDADES
Temperatura	Riesgo de heladas; régimen térmico; disponibilidad de agua para las plantas; ETP
Precipitación, incluyendo la distribución e intensidad.	Riesgo de erosión hídrica; riesgo de inundaciones; disponibilidad de agua para las plantas.
Velocidad y dirección del viento.	ETP; exposición; riesgo de erosión cólica; riesgos climáticos tales como tormentas, huracanes, etc.
Radiación neta	ETP
Granizo/nieve	Riesgos climáticos.
Evaporación	ETP
C. EN RELACION CON LA TOPOGRAFIA	
CARACTERISTICAS	CUALIDADES
Pendiente y longitud de la mima	Facilidad para el laboreo; acceso; riesgo de erosión hídrica; factores de ingeniería civil; aptitud para el riego.
Altitud	Predicciones climáticas (temperatura, longitud de la estación de crecimiento, precipitación, exposición).
Posición fotográfica	Las relacionadas con las unidades de suelo; regímenes térmicos e hídricos; exposición; riesgo de heladas; riesgo de erosión hídrica y cólica; salinidad; drenaje.
D. EN RELACION CON LAS CONDICIONES DE HUMEDAD DEL SUELO Y DE LA ZONA	
CARACTERISTICAS	CUALIDADES
Profundidad de la capa de agua	Disponibilidad de agua para las plantas; drenaje y aireación; factores de ingeniería civil.
Presencia de arroyos.	Facilidad de laboreo; factores de ingeniería civil.
Frecuencia de inundaciones	Riesgo de inundaciones; factores de ingeniería civil.

TABLA 5. RELACION ENTRE CARACTERISTICAS Y CUALIDADES DE UN TERRENO

* *Mejoramiento de tierras*: Actividades que conducen a cambios beneficiosos en sus cualidades. Se distinguen dos tipos: a) *De mayor cuantía*, permanentes, que exigen un gran gasto y que posteriormente hay que mantener; ejemplos serían una transformación a riego, una red de drenaje, etc.; b) *De menor cuantía*, que tienen menores efectos y no suelen ser permanentes; es el caso de una enmienda caliza, un despedregado o una estercoladura.

Como es lógico, la posibilidad de introducir mejoras va unida al tipo de cualidad de la tierra y a otros aspectos como los económicos, nivel tecnológico, etc. Algunas cualidades son difícilmente modificables (Vg., topografía) mientras que otras son más alterables, existiendo todo tipo de situaciones intermedias.

* *Requerimientos de un uso*: Exigencias, condiciones que deben satisfacerse para que un uso sea posible en un terreno, para que sea apto para una forma de utilización concreta. Estos requerimientos pueden ir referidos a condiciones naturales o a otras de estilo diferente. Nos detendremos un poco en este concepto pues resulta de gran importancia ya que, al fin y al cabo, cuando queramos modificar el uso para introducir uno nuevo deberemos comprobar hasta qué punto coinciden las cualidades del terreno con los requerimientos exigidos por el nuevo uso.

A través de datos recogidos por medio de encuestas, por parcelas experimentales o por otros medios, se pueden conocer las cualidades necesarias para un uso concreto (productivo o no). Y no sólo se trata de detectar las condiciones mínimas, sino también la gama de situaciones posibles. Por ejemplo, existen tablas que relacionan la producción de los cultivos con niveles de salinidad en el extracto a saturación del suelo o con la disponibilidad de nutrientes; incluso, hay fórmulas de regresión que pretenden, para unas condiciones dadas, relacionar producciones con una serie de parámetros escogidos. Lo mismo sucede con otro tipo de cualidades como nivel cultural y tecnológico de los usuarios del terreno, disponibilidad financiera, nivel de mecanización, mano de obra, etc.

* *Aptitud de una tierra para un uso*: Como se podrá deducir de los conceptos anteriores, la aptitud indica si las cualidades de un terreno coinciden con los requerimientos de un uso concreto. Establecer clases significa conocer la variación de la aptitud con la de las cualidades pues entre una aptitud muy buena y otra nula existen todo tipo de situaciones intermedias.

Conocer la aptitud de una tierra para un uso distinto del actual lleva consigo saber, y evaluar, las mejoras que son necesarias introducir para satisfacer los requerimientos de ese uso. Una tierra será más apta que otra si la necesidad de introducir mejoras es menor, pues el coste de la transformación será inferior; esta idea resulta importante en el momento actual en el que el nivel tecnológico permite hacer grandes transformaciones de un medio pues, al final, hay que evaluar económicamente el proceso.

* *Uso actual de un terreno*: Es un equilibrio alcanzado a lo largo del tiempo entre las condiciones naturales y otras de estilo diferente como las socioeconómicas, culturales, tecnológicas, políticas, etc. Es básico conocer todos sus condicionamientos para saber la capacidad de modificarlos en el caso de que quisiéramos

cambiarlo. En general, se puede decir que el uso actual suele responder a razones bien fundamentadas, con las que se puede estar de acuerdo o no. Para plantear un futuro mejor deberemos pensar que algunos errores pasados son irreversibles, o casi, mientras que otros son más fácilmente superables.

El uso actual se representa en mapas cuya leyenda se establece a través de los criterios incluidos en una Memoria. Es frecuente disponer de mapas de usos y aprovechamientos de un terreno, con escala variable según el caso; si no sucediera así, suele ser un punto de partida básico. Aun con todo, con demasiada frecuencia estos trabajos se limitan a constatar tal o cual ocupación, sin extenderse a los condicionamientos de la misma.

* *Uso potencial de un terreno:* Son usos distintos al actual pero que se pueden implantar pues las cualidades naturales del mismo satisfacen los requerimientos exigidos por esos usos alternativos. Por tanto, solamente se refieren a recursos naturales y no a los de otro estilo e indica únicamente lo posible, sin establecer criterios de selección entre ellos. Por ejemplo, en el contexto agrícola y para una situación socioeconómica dada, una tierra es mejor que otra si en ella la gama de cultivos posibles es más amplia (menos restringida), pues así permite adaptarse mejor a una eventual variación de las condiciones de mercado.

* *Uso más idóneo de un terreno:* De entre los posibles, existen algunos que optimizan el uso, midiéndolo en términos económicos, medioambientales u otros. Cambia con el tiempo pues lo que ayer se pensaba que era lo mejor puede que no lo sea hoy y, quizás, difiera para el futuro.

El concepto está estrechamente relacionado con el objetivo de la planificación y, en general, con la intención de todo usuario de un terreno, que es utilizar las tierras del mejor modo posible; lo que sucede es que además de las condiciones naturales también depende de otros criterios en los que cabe incluir criterios políticos y formas de pensamiento. Así, por ejemplo, el desarrollismo a ultranza del pasado llevaba consigo criterios hoy difícilmente sostenibles, con la particularidad de que asignar el uso más idóneo en la actualidad puede ser tarea difícil por el grado de irreversibilidad de las actuaciones pasadas.

El debate sobre la relación entre el uso actual del suelo y el más idóneo es de gran importancia y el motor de los trabajos de evaluación y planificación cuando ambos no coinciden.

4.2.- Métodos de evaluación

Algunos métodos pretenden clasificar las tierras según su capacidad para diferentes usos, es decir, para los usos potenciales de unas tierras (Land Capability Classification); otros métodos van dirigidos a evaluar la aptitud, idoneidad, de las tierras para un uso dado (Land Suitability Classification). De algún modo, los primeros tienen un enfoque más amplio que los segundos aun cuando Vink (1975) opina que no existe una diferencia sustancial entre ambos enfoques.

4.2.1.- Métodos para clasificar las tierras según su capacidad

El objetivo es ordenar las tierras de mejor a peor de acuerdo con sus condiciones naturales y para unas condiciones restantes establecidas. Una tierra situada en una determinada clase puede usarse de la forma correspondiente a esa clase e inferiores pero nunca según las clases superiores pues sus cualidades no lo permiten.

Un método muy conocido es el del Soil Conservation Service, que establece 8 clases: las 4 primeras corresponden a suelos que pueden cultivarse aunque con limitaciones crecientes y las otras cuatro deben utilizarse para pastos, forestales o recreo; las subclases indican las limitaciones que afectan al uso de las tierras. Tiene un enfoque conservacionista, es más cualitativa que cuantitativa y no indica la aptitud (idoneidad) para un cierto uso sino que, más bien, hace referencia a la gama de usos posibles. Otros países como Reino Unido, Canadá, Nueva Zelanda, etc. poseen sus propios métodos, con enfoques similares.

Diversos autores, quizás los más conocidos son Storie y Riquier-Bramao, han desarrollado procedimientos paramétricos a través de fórmulas que pueden ser simples (sumas, restas) o más complejas. Para ello se seleccionan una serie de parámetros tales como textura, profundidad del suelo, etc. y se dan valores a las diferentes formas en que se pueden presentar esos factores. Al introducirlos todos en la fórmula se obtiene un valor que, de hecho, es un índice que permite ordenar las tierras de mejor a peor. Tienen la gran ventaja de la simplicidad aun cuando resultan ser subjetivas y difícilmente aplicables a zonas distintas de aquellas en las que se ha desarrollado.

4.2.2.- Métodos para clasificar las tierras según la aptitud para un uso concreto

Uno de los más conocidos es el de FAO, que tiene una estructura compuesta por órdenes, clases, subclases, unidades. Se puede aplicar con relación a cualquier uso siempre y cuando esté bien definido; esto exige conocer las cualidades de la tierra antes y después del cambio, los requerimientos del nuevo uso y la necesidad de introducir mejoras. Para una determinada zona se podrían hacer tantos estudios (tantos mapas) como usos posibles futuros se pudiera imaginar.

Otro muy extendido es el de U.S. Bureau of Reclamation para conocer la aptitud de tierras para una eventual transformación a riego; se diferencian 6 clases siendo las 3 primeras regables con limitaciones crecientes, la cuarta para métodos de riego y cultivos especiales, la 5 no regable aunque sin descartar que pudiera volver a considerarse en un futuro bajo condiciones distintas y la 6 claramente no regable. Las limitaciones son de suelo, topografía y drenaje.

En ambos casos, se trata de que las producciones previsibles tras el cambio justifiquen el coste de las mejoras introducidas.

4.2.3.- *Comentarios finales*

La similitud entre los diferentes enfoques se debe a que en el fondo, los trabajos de evaluación se emprenden cuando se quiere mejorar una situación actual. Con los primeros métodos, si una tierra queda clasificada en una determinada clase y tiene un uso correspondiente a clases inferiores, lo que se está indicando es la posibilidad de mejorar su uso; la valoración del coste para dar el salto y la capacidad de que la nueva producción justifique el cambio serían el complemento lógico.

Aun con todo, los métodos que estudian la aptitud para diferentes usos son más cuantitativos y son propios de ámbitos en los que se disponga de abundante información (aunque a veces se encuentre muy dispersa y poco sistematizada). Los métodos citados en primer lugar son típicos de estudios iniciales en zonas donde se dispone de poca información (áreas poco desarrolladas, estudios previos en zonas desarrolladas pero con escasa información en esta materia). Por supuesto, se debe ser cuidadoso al utilizar los desarrollados en otros países y para unas condiciones concretas, pues se corre el riesgo de adaptarlos erróneamente.

No obstante, los métodos sólo aportan datos para tomar las decisiones pero no de forma concluyente, es decir, en la mayoría de los casos no le dicen al usuario directo qué es lo que tiene que hacer. Y esto sucede porque la decisión también depende de otros factores externos; ejemplos de estos últimos serían las normativas dictadas por organismos regionales, nacionales e internacionales.

Pamplona, Marzo de 1993

BIBLIOGRAFIA

- BEEK, K. J., 1978. *Land evaluation for agricultural development*. I.L.R.I. Wageningen. Holanda.
- BRINKMAN, R. y SMYTH, A.J. eds, 1973. *Land evaluation for rural purposes*. I.L.R.I. Wageningen. Holanda.
- BUTLER, B. E., 1980. *Soil Classification for soil survey*. Clarendon Press. Oxford. U.K.
- DENT, D. y YOUNG, A., 1981. *Soil survey and land evaluation*. George Allen & Unwin (Publishers) Ltd. London. U.K.
- FAO, 1977. *Guidelines for soil profile description*. Roma
- FITZPATRICK, E. A., 1980. *Soils. Their formation, classification and distribution*. Longman. London and New York.
- HOYOS DE CASTRO, A., 1980. *La Edafología como ciencia*. Anales de la Real Academia de Farmacia. Madrid.
- McRAE, S. G., 1988. *Practical pedology. Studying soils in the field*. Ellis Horwood Ltd. Chichester, West Sussex, England.
- McRAE, S. G. y BURNHAM, C. P., 1981. *Land evaluation*. Clarendon Press. Oxford. U.K.
- SOIL CONSERVATION SERVICE, USDA, 1975. *Soil Taxonomy. A basic system of soil classification for making and interpreting soil surveys*. Agricultural handbook nº 436. Washington.
- SOIL SCIENCE SOCIETY OF AMERICA, 1987. *Glossary of soil science terms*. Madison, Wisconsin. USA.
- SOIL SURVEY STAFF, 1990. *Keys to Soil Taxonomy, fourth edition*. SMSS technical monograph nº 19. Blacksburg, Virginia. USA.
- SPOSITO, G. y REGINETO, R. J. eds, 1992. *Opportunities in basic soil science research*. Soil Science Society of America. Madison, Wisconsin. USA.
- VINK, A. P. A., 1975. *Land use advancing agriculture*. Springer Verlag. Berlín.

**FACTORES DE CONTROL DE LOS CONTAMINANTES EN EL SUELO.
EL SUELO RECEPTOR Y TRANSMISOR DE CONTAMINACION**

RAIMUNDO JIMENEZ BALLESTA

ANTONIO GUTIERREZ MAROTO

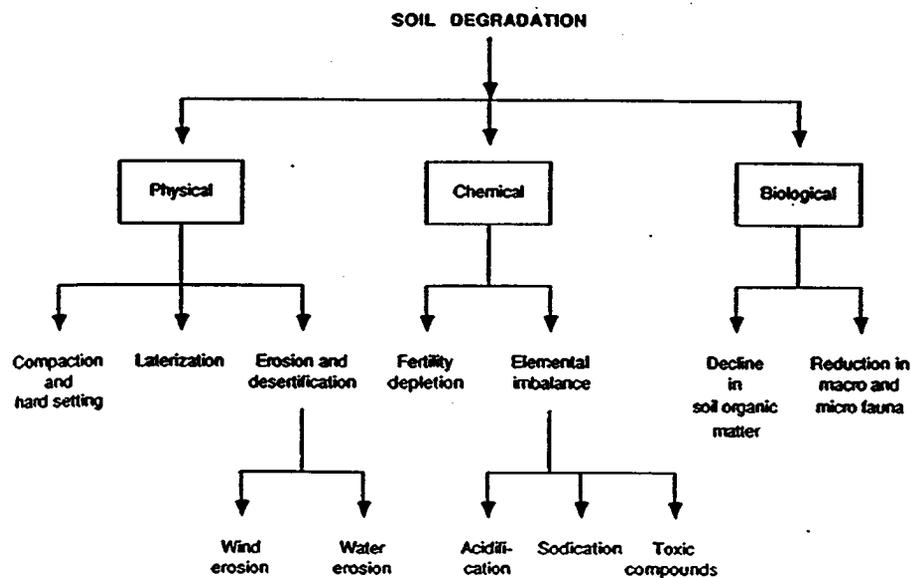
**DTº De Química Agrícola, Geología y Geoquímica. Facultad de
Ciencias. Universidad Autónoma. Madrid 28049.**

INTRODUCCION.

A lo largo de ésta conferencia vamos a presentar una panorámica acerca del suelo, en cuanto que es medio de control de los contaminantes; o sea como receptor y transmisor de contaminación. El suelo es un componente importante de los recursos naturales. pero desgraciadamente muchos de ellos se encuentran en un nivel de degradación avanzado, debido especialmente a la contaminación. La degradación del suelo se define como la perdida de calidad por un mal uso humano. También se entiende como: " aquellos procesos que rebajan la capacidad actual y potencial del suelo para producir bienes".

Se reconocen seis grupos de procesos de degradación, a saber :

1. erosión hídrica
2. erosión eólica
3. exceso de sales
4. degradación química (acidificación y toxicidad)
5. degradación física
6. degradación biológica



Types and processes of soil degradation.

De todos estos tipos interesa, en esta conferencia, resaltar la degradación química, que se define como el impacto negativo acumulado de los procesos químicos sobre aquellas propiedades que regulan la vida del suelo. De este modo el suelo es considerado, en un sentido amplio, como un organismo vivo.

La salud de un suelo tiene importantes atributos químicos y biológicos, incluyendo el abastecimiento de nutrientes, la capacidad "buffer", la descomposición de la materia orgánica, destrucción de patógenos, la inactivación de compuestos orgánicos tóxicos y la inactivación de metales tóxicos.

La degradación del suelo puede conllevar un impacto en la productividad agrícola y en el medio ambiente, y por tanto afectar política y socialmente. La deforestación y el uso intensivo de suelos frágiles y marginales acelera la erosión y escorrentía, la contaminación del agua natural y la emisión de gases a la atmósfera.

La contaminación de suelos es un tema de carácter interdisciplinar, lo que constituye una ventaja frente al

**FACTORES DE CONTROL DE LOS CONTAMINANTES EN EL SUELO.
EL SUELO RECEPTOR Y TRANSMISOR DE CONTAMINACION**

**RAIMUNDO JIMENEZ BALLESTA
ANTONIO GUTIERREZ MAROTO**

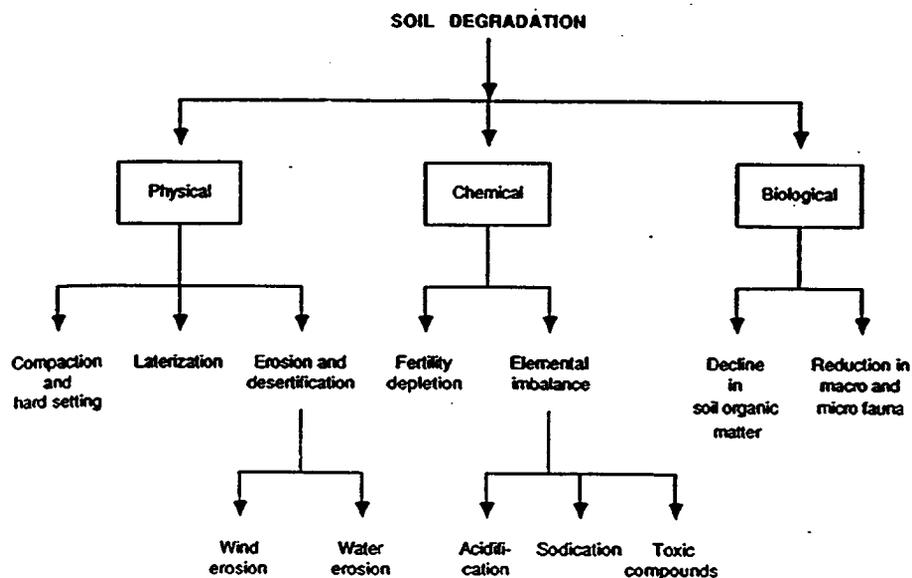
**DTº De Química Agrícola, Geología y Geoquímica. Facultad de
Ciencias. Universidad Autónoma. Madrid 28049.**

INTRODUCCION.

A lo largo de ésta conferencia vamos a presentar una panorámica acerca del suelo, en cuanto que es medio de control de los contaminantes; o sea como receptor y transmisor de contaminación. El suelo es un componente importante de los recursos naturales. pero desgraciadamente muchos de ellos se encuentran en un nivel de degradación avanzado, debido especialmente a la contaminación. La degradación del suelo se define como la perdida de calidad por un mal uso humano. También se entiende como: " aquellos procesos que rebajan la capacidad actual y potencial del suelo para producir bienes".

Se reconocen seis grupos de procesos de degradación, a saber :

1. erosión hídrica
2. erosión eólica
3. exceso de sales
4. degradación química (acidificación y toxicidad)
5. degradación física
6. degradación biológica



Types and processes of soil degradation.

De todos estos tipos interesa, en esta conferencia, resaltar la degradación química, que se define como el impacto negativo acumulado de los procesos químicos sobre aquellas propiedades que regulan la vida del suelo. De este modo el suelo es considerado, en un sentido amplio, como un organismo vivo.

La salud de un suelo tiene importantes atributos químicos y biológicos, incluyendo el abastecimiento de nutrientes, la capacidad "buffer", la descomposición de la materia orgánica, destrucción de patógenos, la inactivación de compuestos orgánicos tóxicos y la inactivación de metales tóxicos.

La degradación del suelo puede conllevar un impacto en la productividad agrícola y en el medio ambiente, y por tanto afectar política y socialmente. La deforestación y el uso intensivo de suelos frágiles y marginales acelera la erosión y escorrentía, la contaminación del agua natural y la emisión de gases a la atmósfera.

La contaminación de suelos es un tema de carácter interdisciplinar, lo que constituye una ventaja frente al

reduccionismo inherente a otras ramas de la ciencia del suelo. Es una materia situada entre la investigación pura y aplicada que debe acomodarse a los problemas que genera la sociedad e ir asimilando los procesos tecnológicos, lo que le da un cierto carácter de dependencia tecnológica.

Dado que el uso del suelo se dirige irreversiblemente hacia un incremento constante, es muy probable que la contaminación vaya aumentando, ya que muchas de las actividades humanas llevadas a cabo sobre el suelo deterioran el mismo.

Dentro de la CEE no existe una correspondencia clara entre el potencial económico de un país y el status de conocimiento y concienciación sobre la contaminación. Probablemente existan factores institucionales que intervienen en éste sentido, pero no existe un modelo canónico de organización sobre el conjunto de problemas relacionados con la contaminación. En el caso concreto de España esto se acentúa.

ESTADO ACTUAL DE LA AGRICULTURA EN EL MUNDO

A grandes rasgos la superficie cultivada de la tierra ha aumentado más del doble en un siglo. Alrededor de 770 millones de hectáreas están dedicadas a la producción agrícola. La intensidad de cultivo es del 78%, lo que viene a suponer una superficie anual recolectada de 600 millones de hectáreas. Para el año 2000 la FAO prevé un aumento de la producción agrícola de un 20% en los países desarrollados y del 60% en el resto de los países, lo que va a significar un aumento de la superficie cultivada en 83 millones de hectáreas, la intensidad de cultivo en un 84% y las tierras recolectadas en 115 millones de hectáreas. Pero desafortunadamente el 25% de las tierras cultivadas están afectadas por procesos de degradación de los suelos. Cada año 6 millones de hectáreas de tierras de cultivo se convierten en desierto.

PROBLEMAS AMBIENTALES DERIVADOS DE LA CONTAMINACIÓN

El suelo es un sistema abierto, complejo, autoorganizativo, estructural y polifuncional, según Ibáñez y col. Se comporta como un filtro a través del cual se producen y regulan los flujos de

energía y materia. Como tal filtro es susceptible de contaminarse por los inputs humanos, pudiendo así deteriorarse y no cumplir algunas de sus funciones. Hoy día hay una mayor preocupación por proteger el suelo que por incrementar las producciones de alimentos y de otras materias primas. Así en la CEE sobreproducción alimentaria y deterioro del medio edáfico son inseparables.

Existe un grado de concienciación tal, que algunos países industrializados están promoviendo legislaciones preventivas acerca del uso de fertilizantes inorgánicos, aguas residuales y pesticidas.

EL SUELO

El suelo es un componente fundamental de los ecosistemas terrestres, tanto naturales como agrícolas, siendo esencial para el crecimiento de las plantas y para la degradación y el reciclado de la biomasa muerta. Es un cuerpo complejo constituido por componentes sólidos(minerales y orgánicos), líquidos y gaseosos. Los minerales se dividen en primarios y secundarios; entre estos últimos están arcillas, óxidos de Fe, Al y Mn.

La materia orgánica comprende: organismos vivos, plantas muertas (Litiere) y coloides húmicos. Todos estos componentes están agregados en varios tamaños.

El suelo es un sistema dinámico, sometido a fluctuaciones de rango corto, tales como variaciones en la humedad, pH y condiciones redox.

Estos cambios en las propiedades pueden afectar a la forma y biodisponibilidad de metales, por lo que es preciso tenerlos en consideración cuando se tomen decisiones sobre el manejo de suelos contaminados.

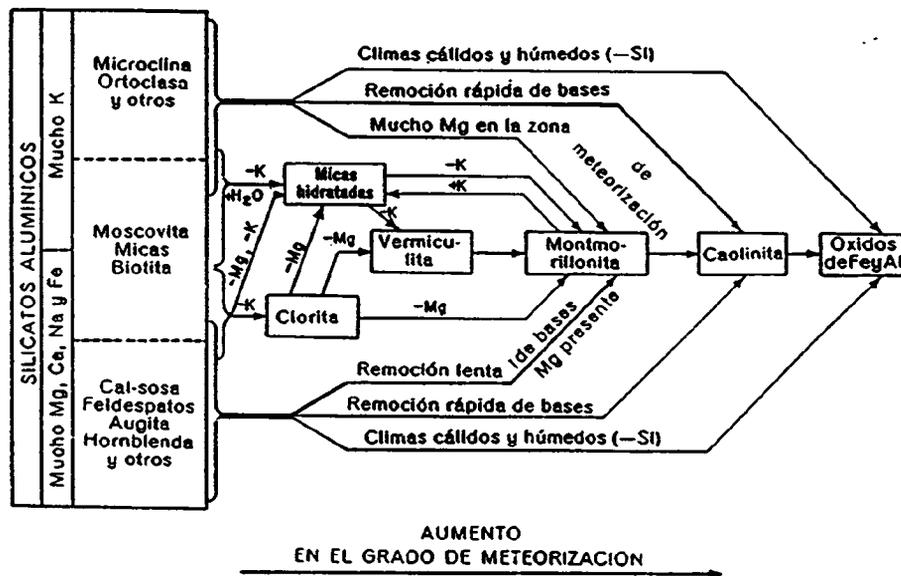
Los suelos pueden tener propiedades muy diferentes tanto físicas como químicas, ya a escala macro como micro, por lo que es necesario tener en cuenta el rango de variación.

PROCESOS QUÍMICOS EN EL SUELO

Entre los procesos químicos más importantes que intervienen en

el suelo podemos citar :

1. La alteración química. Se refiere a la alteración mineral, que es un proceso natural, por el cual se pierden bases (Na, K, Ca, y Mg) y se acumulan componentes insolubles (Si, Al, Fe). Por este proceso los minerales del material de partida se van meteorizando, generando nuevas especies minerales, especialmente de la arcilla.



2. Acumulación y pérdida de materia orgánica. Se trata de un conjunto de procesos químicos, unidos a otros biológicos por los que los restos vegetales y animales se van descomponiendo y a su vez mineralizando y/o humificando.

La materia orgánica, estabiliza los agregados y reduce la erosión; interactúa con algunos minerales formando los complejos organominerales de vital importancia para la salud del suelo. Otros procesos como los correspondientes a la capacidad de cambio catiónico, complejación de elementos traza, oxidación-reducción etc, se verán posteriormente.

CONSTITUYENTES DEL SUELO.

En términos generales los constituyentes del suelo son:

- minerales poco alterables.
- minerales alterables en un estado de degradación avanzado o inalterados.
- minerales arcillosos producto de los procesos de

- herencia y de transformación o neoformación.
- fases amorfas pseudosolubles ó solidas, que reúnen la mayor parte de oxihidróxidos producidos en la alteración.

Independientemente de su origen, los cationes siguen una evolución del tipo :

Minerales complejos----> Formas iónicas----> Formas amorfas---->

---->Formas {
 cristalinas ó
 amorfas

Veamos el caso del aluminio :

El Aluminio aparece en el suelo como:

1. silicato.
2. complejo y amorfo, correspondiendo a reacciones de polimerización de los iones .
3. formas cristalinas. (oxihidróxidos)
4. en el complejo de cambio, siendo la principal forma iónica el Al^{3+} hidratado . Cuando el pH es igual o mayor que 5 es reemplazado por iones hidroxialumínicos.

Veamos ahora el caso del hierro :

El hierro aparece igualmente como :

1. silicato.
2. complejo y amorfo, ligado a contenidos elevados en materia orgánica. La sucesión es: forma complejada, móvil, inmóvil y amorfa libre que pasa a criptocristalina y finalmente a
3. cristalina.
4. intercambiable ó iónico.

Estos óxidos de Fe y Al pueden estar presentes como coatings de las partículas arcillosas, siendo sobre ellos, frecuentemente, sobre los que se acumulan los metales.

FUENTES DE CONTAMINACION

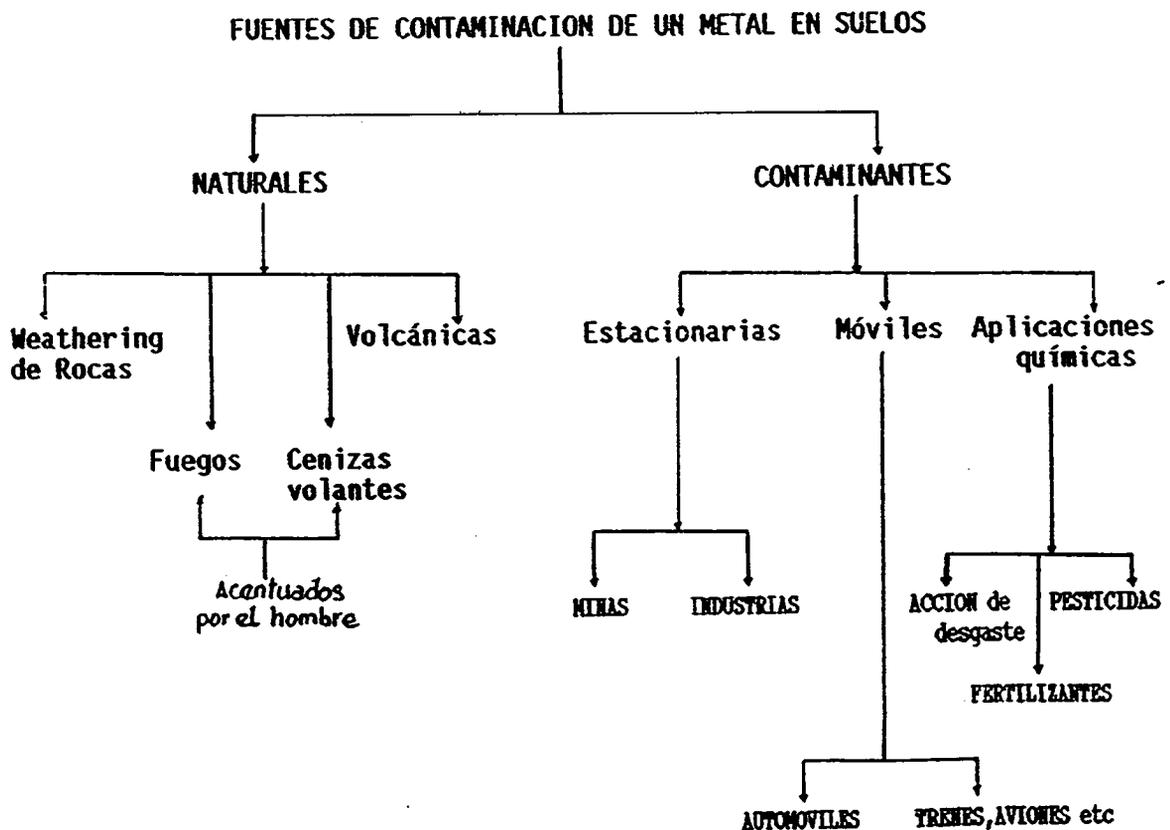
Se habla de contaminación cuando algún agente químico está presente en el ambiente a una concentración tal que es suficiente para tener un efecto fisiológico en los organismos y por tanto causar un cambio ecológico.

Se consideran elementos tóxicos los metales pesados tales como Ag, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Hg, Mo, Ni, Pb, Sn y Zn así como otros elementos ligeros como el Al, As y Se.

Todos estos elementos son ubicuos al menos en concentraciones traza. Además algunos de ellos son requeridos por las plantas y animales como nutrientes esenciales.

En ciertas condiciones estos elementos se acumulan en concentraciones tóxicas produciendo daños ecológicos. Ahora bien algunos de estos elementos se encuentran en valores contaminantes en su origen natural. Este es el caso de las zonas donde hay yacimientos minerales con algún elemento tóxico, que da lugar a una contaminación del suelo, biota y agua. En tal caso la contaminación natural puede superar la antrópica.

Normalmente la contaminación natural tiene un carácter local.



CONTAMINACION NATURAL: ORIGEN GEOQUIMICO DE LOS METALES PESADOS

Los constituyentes mayores, O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti y P alcanzan hasta el 99% de los elementos totales. Los demás elementos son denominados elementos trazas.

Los elementos traza se presentan en los minerales primarios de las rocas ígneas, se incorporan en estos minerales por isomorfismo, estando esta sustitución gobernada por la carga iónica, radio iónico y electronegatividad de los elementos mayores.

La concentración en que se encuentran los elementos pesados en el suelo es elevada, pero afortunadamente aparece en forma insoluble, contrariamente a cuando estos se encuentran en el agua. Son pues elementos potencialmente tóxicos que pueden afectar la biota en concentraciones en agua muy bajas.

Table 1. Typical background concentrations (ppm = mg/kg. d.w.) of toxic elements in selected environmental compartments^a

	Rocks					Soil
	Granite	Basalt	Shale	Limestone	Sandstone	
Ag	0.04	0.1	0.07	0.12	0.25	0.05
Al	77,000	87,600	88,000	9000	43,000	71,000
As	1.5	1.5	13	1	1	6
Cd	0.09	0.13	0.22	0.028	0.05	0.35
Co	1	35	19	0.1	0.3	8
Cr	4	90	90	11	35	70
Cu	13	90	39	5.5	30	30
F	1400	510	800	220	180	200
Fe	27,000	56,000	48,000	17,000	29,000	40,000
Hg	0.08	0.012	0.012	0.18	0.29	0.06
Mn	400	1500	850	620	460	1000
Mo	2	1	2.6	0.16	0.2	1.2
Ni	0.5	150	68	7	9	50
Pb	24	3	23	5.7	10	35
Se	0.05	0.05	0.5	0.03	0.01	0.4
Sn	3.5	1	6	0.5	0.5	4
U	4.4	0.43	3.7	2.2	0.45	2
V	72	250	130	45	20	90
Zn	52	100	120	20	30	90

Seawater	Fresh Water	Terrestrial Plants	Mammals		Marine Fish
			Muscle	Bone	
0.00004	0.0003	0.01-0.8	0.009-0.28	0.01-0.44	0.04-0.1
0.002	0.3	90-530	0.7-28	4-27	20
0.0037	0.0005	0.2-7	0.007-0.09	0.08-1.6	0.2-10
0.0001	0.0001	0.1-2.4	0.1-3.2	1.8	0.1-3
0.00002	0.0002	0.005-1	0.005-1	0.01-0.04	0.006-0.05
0.0003	0.001	0.03-10	<0.002-0.84	0.1-33	0.03-2
0.0003	0.003	5-15	10	1-26	0.7-15
1.3	0.1	0.02-24	0.05	2000-12,000	1400
0.002	0.5	70-700	180	3-380	9-98
0.0003	0.0001	0.005-0.02	0.02-0.7	0.45	0.4
0.0002	0.008	20-700	0.2-2.3	0.2-14	0.3-4.6
0.01	0.0005	0.06-3	0.02-0.07	<0.7	1
0.00058	0.0005	1-5	1.2	<0.7	0.1-4
0.00003	0.003	1-13	0.2-3.3	3.6-30	0.001-15
0.0002	0.0002	0.03	0.4-1.9	1-9	0.2
0.000004	0.000009	0.2-2	0.01-2	1.4	—
0.0032	0.0004	0.005-0.04	0.001-0.003	0.0002-0.07	0.04-0.08
0.0025	0.0005	0.001-0.5	0.002-0.02	0.003-0.03	0.3
0.005	0.015	20-400	240	75-170	9-80

La presencia de una anomalía en el suelo, vegetación o agua superficial se asocia generalmente a unas plantas utilizadas como prospectores geoquímicos.

Es previsible que una acumulación severa de contaminantes en un suelo conlleve una concentración elevada en la vegetación, fenómeno muy pronunciado en especies hiperacumuladoras que son endémicas de lugares metalíferos. Por ejemplo una concentración de Ni alrededor del 10% se ha encontrado en *ALYSSUM BERTOCANII* y a. *MURALE* en Rusia. Concentraciones de Ni mayores del 15% se dan en *SEBENTIA ALUMINATA* en Nueva Caledonia. La labiada *BECIUM HOMBLEY* es importante para descubrir Cu. Las briofitas son específicas de sustancias minerales que tienen una alta concentración de Cu.

Un buen ejemplo de suelos con contaminación natural son los derivados de serpentinas, teniendo incluso más de 2000 ppm de Ni, y siendo en este caso la vegetación natural que se desarrolla el chaparral constituido por especies endémicas de *SCLEROPHYLLOUS SHRUBS*.

En muchas zonas semiáridas los suelos tienen una gran concentración de Se, es el caso de los *Astragalus*.

FUENTES ANTROPOGENICAS DE ELEMENTOS TÓXICOS

La contaminación puede estar causada por : ciertas prácticas agrícolas, explotaciones mineras, procesos industriales y

automoción.

1. Practicas agrícolas. Es consecuencia del uso intrínseco de fertilizantes y pesticidas inorgánicos, por el uso de aguas residuales y abonos orgánicos. Sin embargo cuando se habla de contaminación agraria se puede estar hablando de acumulación excesiva de sales, de erosión etc.

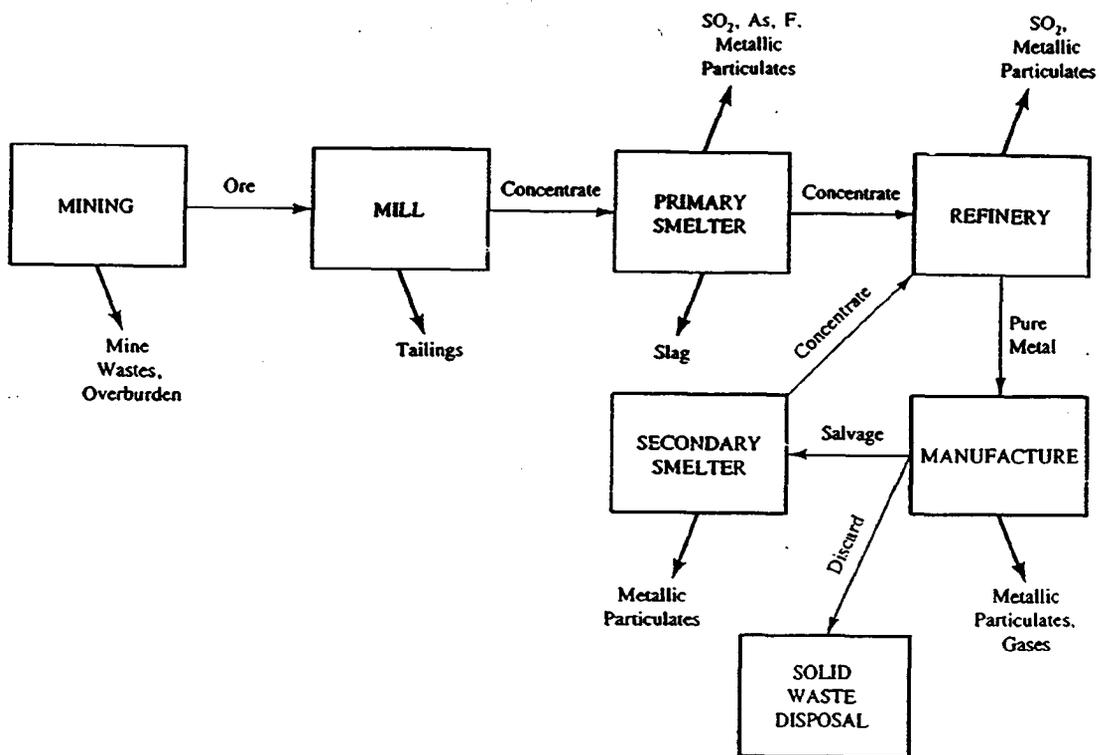
Average and/or range of elemental concentration (ppm, d.w.) in sewage sludge from a variety of locations

Element	Sweden ^a	Michigan ^b	Britain ^c	North America, Europe ^d	Ontario ^e
Ag			32 (5-150)	5-150	25 (4-60)
As		7.8 (1.6-18)		1-18	
B			70 (15-1000)		
Ba			1700 (150-4000)		
Cd	13 (2.3-171)	74 (2-1100)	<200 (<60-1500)	1-1500	29 (2-147)
Co	15 (2.0-113)		24 (2-260)	2-260	
Cr	872 (20-40,615)	2030 (22-30,000)	980 (40-8800)	20-40,000	4200 (16-16,000)
Cu	791 (52-3300)	1020 (84-10,400)	970 (200-8000)	52-11,700	1100 (162-3000)
Hg	6.0 (<0.1-55)	5.5 (0.1-56)		0.1-56	9 (1-24)
Mn	517 (73-3860)		500 (150-2500)	60-3860	310 (60-500)
Mo			7 (2-30)	2-1000	
Ni	121 (16-2120)	371 (12-2800)	510 (20-5300)	10-53,000	390 (7-1500)
Pb	281 (52-2910)	1380 (80-26,000)	820 (120-3000)	15-26,000	1200 (85-4000)
Sn			160 (40-700)		
V			75 (20-400)	40-700	
Zn	2060 (705-14,700)	3320 (72-16,400)	4100 (700-49,000)	74-49,000	4500 (610-19,000)

2. Explotación minera y procesado. En muchos lugares contaminados por elementos tóxicos procedentes de minas, se adaptan plantas o ecotipos tolerantes de metales, que pueden sobrevivir en ambientes contaminantes. Los ecotipos tolerantes son normalmente poco competitivos y componentes raros en zonas no contaminadas.

Metal concentrations in surface soil in studies of contaminated mine waste disposal sites

Study Site	Site	Metal Concentration in Soil (ppm, d.w.)			Reference ^a
		Cu	Zn	Pb	
Near operating mine, British Columbia, Canada	Site 1	90	1500	500	(1)
	Site 2	110	390	180	
Near abandoned mines, British Columbia, Canada	Mine 1	680	120	2	(1)
	Mine 2	120	130	40	
	Mine 3	160	390	300	
Near abandoned mine, Devonshire, U.K.		240	1750	960	(1)
Near abandoned mine, Wales, U.K.		—	1270	21,300	(2)
Near abandoned mines, Wales, U.K.	Mine 1	—	—	1100-1750	(3)
	Mine 2	—	4500-5000	—	
	Mine 3	680-2700	—	—	
Near abandoned mines, Wales, U.K.		90-2300	75-40,000	80-3600	(4)



Sources of pollution in the metal mining and processing industries.

3. Procesos industriales, debidos a residuos urbanos e industriales (partículas de aerosoles emitidas por la incineración de materiales conteniendo metales). Las industrias metalúrgicas contribuyen a la contaminación con sus emisiones, que pueden depositarse en los suelos y vegetación

4. Contaminación por automoción. Existen muchos estudios que documentan la distribución de metales en suelos y vegetación en transectos perpendiculares a las carreteras.

Lead and zinc in surface (0-2 cm) soil collected at various distances from roads of different traffic density (ADT = average daily traffic) in Halifax, Canada*

Distance from Road Edge (m)	Lead Concentration (ppm, d.w.) and ADT				Zinc Concentration (ppm, d.w.) and ADT			
	Road A 50,000	Road B 18,500	Road C 16,000	Road D 3,000	Road A 50,000	Road B 18,500	Road C 16,000	Road D 3,000
0	3045	858	1075	465	880	422	272	106
1	2813	402	457	118	700	198	167	69
5	342	177	136	32	144	122	79	75
15	223	75	163	26	150	55	92	59
30	—	45	63	26	—	65	—	65
50	223	45	95	38	95	69	58	64
100	—	—	60	21	—	—	76	78
Background	14	—	—	—	60	—	—	—

Global emission of selected elements:

Element	Emissions (10 ³ g/year)	
	Natural	Anthropogenic
Sb	9.8	380
As	28	780
Cd	2.9	55
Cr	580	940
Co	70	44
Cu	190	2600
Pb	59	20,000
Mn	6100	3200
Hg	0.40	110
Mo	11	510
Ni	280	980
Se	4.1	140
Ag	0.6	50
Sn	52	430
V	650	2100
Zn	360	8400

PROPIEDADES DEL SUELO QUE REGULAN LA CONTAMINACIÓN

Las propiedades químicas más importantes que afectan al comportamiento y disponibilidad de metales en el suelo son las concernientes a la adsorción de metales de la fase líquida por la fase sólida. Estos procesos controlan las concentraciones de metales iónicos y complejos en la solución del suelo y ejercen una gran influencia sobre su absorción por las raíces de las plantas.

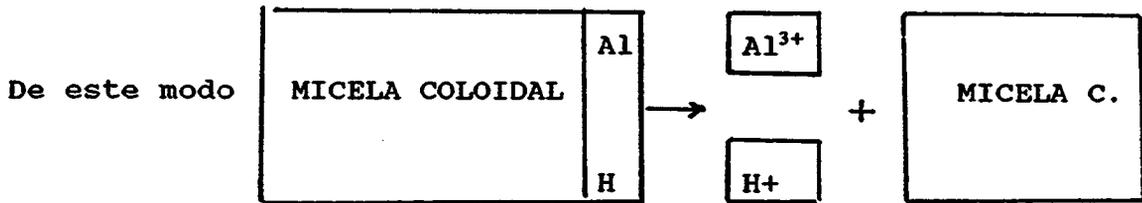
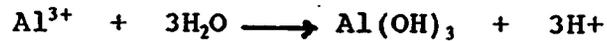
1. EL pH

La reacción de un suelo es un factor fundamental ya que controla el comportamiento de los metales y, en general, muchos procesos que se dan en él.

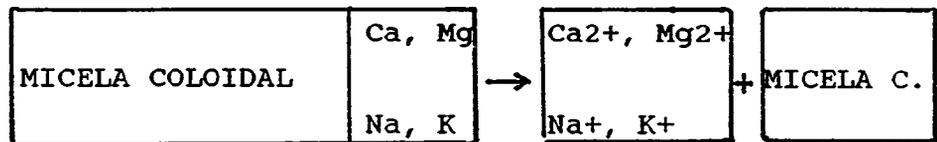
El complejo coloidal se puede considerar como una mezcla de ácidos insolubles y de sales de estos mismos ácidos. El hidrógeno absorbido y los cationes metálicos que rodean las micelas insolubles tienden a estar en equilibrio dinámico con la solución del suelo. Por esto el pH de la solución está afectado por los cationes absorbidos.

Entre las fuentes de acidez del suelo cabe citar los propios hidrogeniones absorbidos y los iones Al también absorbidos por él. (grupos ácidos de los minerales arcillosos y grupos ácidos

de la materia orgánica, así como ácidos solubles). Los iones Al en la solución del suelo son hidrolizados posteriormente así :



Entre las fuentes de iones OH cabe citar los cationes formadores de bases, simplemente por reemplazamiento del hidrógeno absorbido



A su vez son factores desencadenantes de acidez los procesos de descomposición de materia orgánica, algunos procesos de acciones microbianas y el lavado de bases.

Por el contrario cualquier proceso que tienda a aumentar las bases intercambiables, contribuirá a la reducción de la acidez. Tal es el caso de la alteración mineral.

Ahora bien los suelos tienen tendencia a no modificar su pH. El suelo tiene así un poder amortiguador, que depende fundamentalmente de su carácter coloidal. Un cambio notable en el pH indica una modificación radical de su ambiente.

En general los metales pesados son más móviles bajo condiciones ácidas, estando menos biodisponibles cuando aumenta el pH. Sin embargo los aniones molibdato están más disponibles al incrementarse el pH. En condiciones de fuerte acidez aumenta la proporción de Al y Mn en el complejo de cambio y en la solución del suelo, produciéndose de este modo a veces toxicidad. La disponibilidad de Cu, Zn y Mo puede ser limitante en condiciones de acidez, mientras que el B muestra una tendencia inversa.

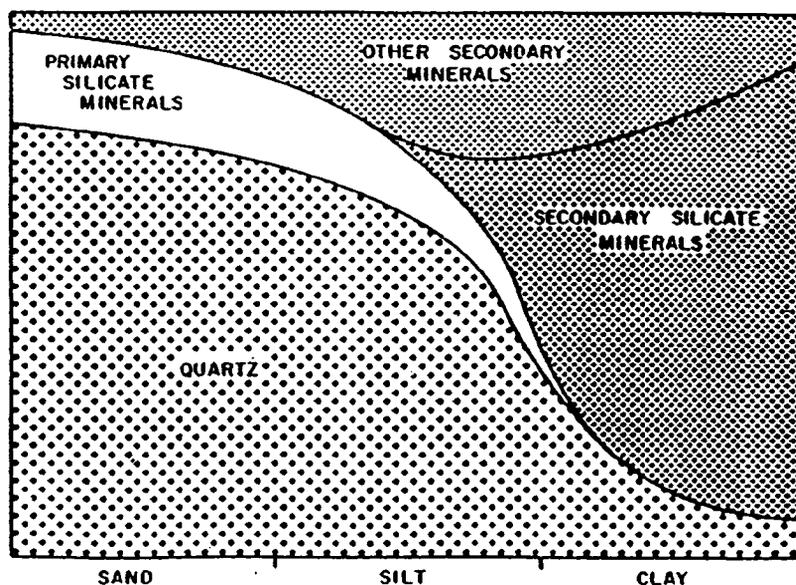
2. MATERIA ORGÁNICA

El rasgo fundamental que distingue un suelo del material de partida es la presencia de organismos vivos, restos orgánicos y

humus. Todos los suelos contienen materia orgánica, aunque la cantidad y tipo varían mucho. La materia orgánica coloidal tiene una gran influencia en las propiedades químicas de los suelos. La fuente de este constituyente son los restos vegetales y secundariamente los animales, que son objeto de descomposición y finalmente por resíntesis y polimerización dan lugar al humus. El humus se puede clasificar desde diversos puntos de vista. En todo caso mull, moder y mor son los nombres fundamentales con los que se les califica. Están compuestos por sustancias muy diversas, como ácidos húmicos, fúlvicos, huminas etc. La importancia de la materia orgánica es muy grande. Además de afectar al color de los suelos, influye en la agregación, capacidad de retención de agua, capacidad de intercambio catiónico, regulación del pH, etc.

3. MINERALES DE LA ARCILLA

De las tres fases del suelo, la sólida es probablemente la más importante. En ésta, según su tamaño, las partículas se dividen en arenas, limos y arcillas. La relación entre estos tamaños de partículas y la clase de mineral presente se puede ver en la figura adjunta.



General relationship between particle size and kind of minerals present.

De todas las fracciones, la arcilla es la parte más activa. Los minerales de la arcilla son producto de la alteración de las rocas y tienen marcados efectos sobre las propiedades físicas y químicas de los suelos. Su contribución resulta de su gran área superficial y de su superficie de carga negativa. Las arcillas, generalmente, se presentan en diferentes tipos.

Finalmente los complejos organominerales juegan un papel importante en el control de las concentraciones de iones en la solución del suelo.

Propiedades comparativas de los tres tipos más importantes de coloides

Propiedad	Tipo de coloide		
	Montmorillonita	Ilita	Caolinita
Tamaño en micras	0,01-1,0	0,1-2,0	0,10-5,0
Forma	Láminas irregulares	Láminas irregulares	Cristales hexagonales
Superficie externa	Grande	Media	Pequeña
Superficie interna	Muy grande	Media	Ninguna
Cohesión, plasticidad	Alta	Media	Baja
Capacidad de dilatación	Alta	Media	Baja
Capacidad de cambio cationes (me/100 g)	80-100	15-40	3-15

4. OXIDACIÓN - REDUCCIÓN

Los suelos están sometidos a variaciones de oxidación-reducción, afectando, principalmente, a los elementos C, N, O, S, Fe y Mn, y también a Ag, As, Cr, Cu, Hg y Pb. Los equilibrios redox están controlados por la actividad de electrones libres en el agua, que vienen definidos por el Eh. A altos valores de Eh se asocian fenómenos oxidantes y a bajos valores de Eh los reductores.

Las respiración de microorganismos, mesofauna y raíces de plantas consumen grandes cantidades de oxígeno. Si falta éste predominan los organismos anaerobios y los elementos susceptibles se

reducen. Este es el caso del Mn, Cr, Hg, Fe, Cu y Mo.

Algunos metales pesados pueden ser afectados indirectamente por las condiciones reductoras. Cuando los sulfatos se reducen a sulfitos producen la precipitación de los metales (FeS₂, HgS, CdS, CuS, MnS y ZnS).

5. CAMBIO CATIONICO

Muchos metales pesados existen especialmente como cationes en la solución del suelo y su adsorción depende de la densidad de carga negativa en la superficie de los coloides. El rasgo fundamental de estos procesos es que son:

- reversibles
- de difusión controlada
- estequiométricos
- y en algunos casos selectivos

6. ADSORCION ESPECIFICA

Incluye el intercambio de metales pesados y de muchos aniones con ciertos ligandos. Así cabe citar la adsorción de Zn por los óxidos amorfos de Fe y Al.

Además de estos procesos existen: la COPRECIPITACION, COMPLEJACION ORGANICA y LA SELECTIVIDAD DE CIERTOS ADSORBENTES POR DIFERENTES METALES .(Se tratan en otro tema dentro de éste curso por V. CALA.)

PREVENCIÓN DE LA DEGRADACIÓN QUÍMICA

Para prevenir la degradación química es preciso conocer el suelo, ya que éste tiene distintas propiedades.

La capacidad amortiguadora de los suelos es generalmente finita, por lo que puede ser sobrepasada. Por eso para prevenir la degradación se requiere que el impacto no supere dicha capacidad. Entre los procesos que tienen capacidad amortiguadora podemos resaltar :

1. Capacidad amortiguadora ácido-base.

La capacidad del suelo frente a los aportes ácidos o básicos es función de su capacidad de cambio catiónico y de su grado de saturación, lo cual es función de la mineralogía y contenido de arcilla así como de la calidad y cantidad de materia orgánica. Si la adición de ácido es masiva, el contenido de minerales residuales (conteniendo bases), determinaran la capacidad de neutralización.

A largo plazo los efectos de las adiciones de ácido o base determinaran la extensión del grado de lavado. Si el lavado esta restringido, entonces la adición se localiza en superficie y el impacto es grande. Si el lavado es intenso porque el suelo es permeable, el impacto es menor.

2. Precipitación- disolución.

Los suelos con altos contenidos de cationes reactivos amortiguan las adiciones de ligandos tales como fosfatos, arsenato y seleniato por precipitación, mientras que los metales son precipitados con sulfuros en condiciones reductoras y como coprecipitados con compuestos de Al, Fe, Mn, Ca y Mg. Los minerales de Fe precipitan a pH bajos (<5) y los de Ca y Mg a pH >6 .

3. Adsorción-desorción.

Los metales y ligandos son fácilmente extraídos de las soluciones por los minerales de la arcilla, óxidos y CO_3Ca , mientras que la desorción es más lenta. La adsorción esta favorecida por la presencia de óxidos amorfos y caliza activa. La adsorción de metales esta favorecida a pH > 6 .

4. Complejación.

Los metales polivalentes son fuertemente complejados con las sustancias húmicas. El contenido y calidad de la materia orgánica esta muy correlacionado con la capacidad de enlace de metales.

REMEDIOS

En general la degradación química es reversible, al menos en mayor grado que la degradación física.

1. Modificación del pH.

Todo aumento o descenso del pH tiene una profunda repercusión en el sistema químico del suelo. Si el cambio químico es a corto

plazo (p.e. favorecer la degradación de pesticidas) el control del pH puede ser efectivo. A largo plazo (p.e. para reducir la disponibilidad de metales pesados) debe considerarse la capacidad amortiguadora natural.

2. Regulación del nivel redox.

Condiciones oxidantes pueden favorecer la degradación microbiana de algunos contaminantes, mientras que condiciones reductoras pueden favorecer la precipitación de metales pesados.

3. Mantener los contenidos en materia orgánica.

La materia orgánica estimula la actividad biológica e inactiva los metales y compuestos orgánicos. Aumenta la capacidad de cambio, la capacidad amortiguadora e inmoviliza los nutrientes. Los suelos deben manejarse adecuadamente para mantener la materia orgánica.

4. Mantener algunas fracciones lavadas.

Algunos procesos de degradación pueden aliviarse por el lavado por ejemplo de sales solubles.

5. Promoviendo la volatilización.

Los contaminantes volátiles, como un exceso de NH_3 , algunos pesticidas, solventes y gases radioactivos pueden extraerse del suelo por volatilización promovida por cambios en el pH, secando el suelo y por arado profundo.

Dinámica de metales pesados en suelos

Victoria Cala

DINAMICA DE METALES PESADOS EN SUELOS

1. INTRODUCCION.

Bajo la denominación de metales pesados se incluyen una serie de metales, generalmente elementos de las series de transición de la Tabla Periódica, que presentan como característica común poseer una densidad superior a 6 g/cm³. Sus propiedades químicas están fuertemente afectadas por su especial configuración electrónica.

Dentro de este grupo de elementos unos son considerados esenciales a la vida de animales y plantas, al actuar como catalizadores inorgánicos de los sistemas enzimáticos de las células en gran número de funciones vitales a los organismos vivos. Dichos elementos, que en suelos suelen denominarse también micronutrientes, deben aparecer bajo determinados rangos de concentración para no originar perturbaciones en dichos procesos celulares. Existe otro grupo de elementos que se consideran no esenciales, o potencialmente tóxicos, que tienen capacidad de reemplazar a metales esenciales con características químicas y configuraciones electrónicas semejantes, lo cual puede originar efectos graves en el funcionamiento metabólico de los organismos.

Por ello, el conocimiento de las concentraciones de los metales pesados bajo formas asimilables por las plantas, que generalmente suelen ser las más solubles, así como la dinámica de retención de dichos metales en el suelo, es considerado de vital importancia, sobre todo teniendo en cuenta que el suelo se considera el primer eslabón de la cadena alimentaria.

2.- ORIGEN DE METALES PESADOS EN SUELOS.

Los metales pesados aparecen en suelos en primer lugar formando parte de los materiales originarios. Aparecen fundamentalmente en minerales primarios como inclusiones de sus sulfuros correspondientes, y como sustituciones isomórficas por otros metales constituyentes de silicatos, óxidos, carbonatos, etc. Asimismo pueden aparecer formando parte de minerales secundarios y materia orgánica del suelo.

De ese modo, si dichos metales son también micronutrientes (por ej. Zn, Cu, Ni, Cr, Co...), la tasa de alteración de los minerales que los contienen puede llegar a ser un factor crítico de cara a la fertilidad del suelo. Sin embargo, el grado de alteración de aquellos componentes sólidos del suelo que contengan metales pesados considerados potencialmente tóxicos puede determinar un peligro potencial "natural" de estos elementos, sobre todo si su disponibilidad excede ciertos niveles de concentración.

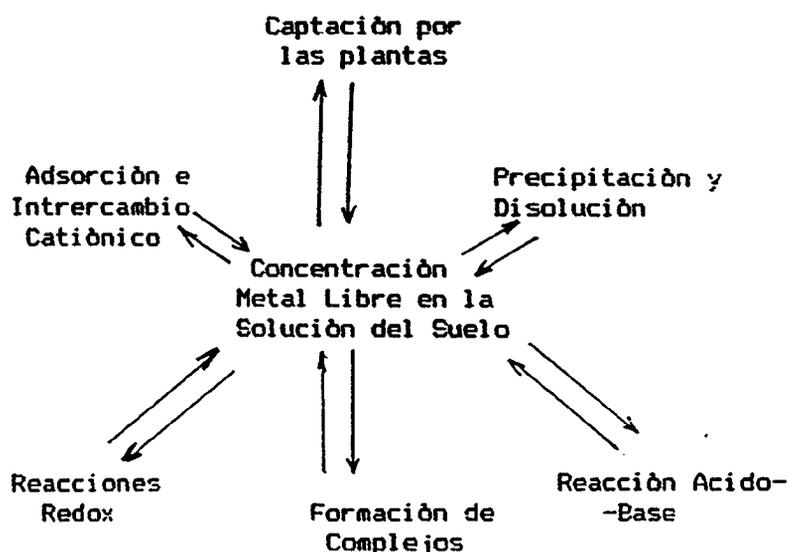
En los últimos tiempos cada vez son más numerosos los suelos que han sufrido un gran incremento en sus contenidos en metales pesados, como consecuencia directa de las prácticas agrícolas de diversa índole (aplicaciones de fertilizantes, pesticidas, lodos residuales, aguas de riego de bajo grado de depuración...), o a través de las deposiciones atmosféricas de contaminantes de origen industrial, combustiones de gasolinas, etc.

Sea cual sea su origen, la solubilidad de los compuestos en que aparecen estos metales, junto con la cinética de su disolución y los procesos de interacción con los constituyentes del suelo, son factores importantes que determinan la redistribución de dichos elementos en el suelo y su

concentración final en la solución del mismo, máximo exponente de su potencial toxicidad.

3.- INTERACCION DE LOS METALES PESADOS CON LAS FASES REACTIVAS DEL SUELO.

El suelo está formado por un conjunto dinámico y complejo de constituyentes orgánicos e inorgánicos con continuas interacciones físicas, químicas y biológicas. Los metales pesados, sea cual sea su procedencia, están inmersos dentro de un sistema reactivo gobernado por un conjunto de equilibrios que controlan las concentraciones de dichos metales en la fase disolución del suelo. Estos equilibrios que regulan la movilidad de los metales pesados en el suelo, pueden resumirse en el siguiente cuadro:



Los metales pesados suelen aparecer primariamente en forma catiónica en solución, siendo el estado natural de aparición en suelos el de catión divalente, salvo para el cromo que es trivalente, siendo improbable su reducción al estado metálico.

Los metales pesados en solución acuosa se coordinan con moléculas de agua formando complejos hidratados $Me^{n+}(aq)$, pero en las soluciones del suelo se hidrolizan para formar hidroxicomplejos $Me(OH)^{(n-1)+}(aq)$. La mayoría de los metales pesados tienen tendencia a hidrolizarse rápidamente en las soluciones del suelo.

Además de los aniones hidroxilo, las soluciones del suelo pueden contener otros aniones, inorgánicos u orgánicos, en presencia de los cuales una o más moléculas de agua de la esfera interior de hidratación del aquoión puede verse reemplazada por uno o más ligandos.

4.- MECANISMOS DE RETENCION DE METALES PESADOS EN SUELOS.

A los niveles en que se encuentran los metales pesados en los suelos, donde los procesos de precipitación no pueden considerarse factores prioritarios causantes de su retención, existen otros mecanismos en el suelo que están directamente involucrados en mantener los cationes metálicos en formas de

menor solubilidad. Fundamentalmente incluyen los procesos de adsorción por los constituyentes de la fase sólida del suelo.

4.1.- ADSORCION. Se define en líneas generales como la acumulación neta de materia en la interfase entre una fase sólida y la fase solución acuosa. Se distingue de la precipitación porque no incluye el desarrollo de una estructura tridimensional, incluso si tal estructura se desarrollara en superficie (precipitado de superficie).

La adsorción de metales pesados sobre las superficies sólidas del suelo puede tener lugar mediante tres mecanismos.

- Mediante complejación de esfera interna, que lleva implícito mecanismos de enlace tanto de tipo iónico como covalente entre el metal y la superficie sólida. Se denomina también adsorción específica.

- Mediante complejación de esfera externa, en la que el catión metálico retiene su esfera de solvatación. Este tipo de adsorción lleva implícito la existencia de enlaces de naturaleza electrostática con la superficie adsorbente.

- A través de asociación de ión solvatado difuso, que no forma complejación con los grupos reactivos de la superficie sólida, sino que neutraliza la carga superficial de modo deslocalizado. En este tipo de adsorción, los cationes metálicos solvatados son libres de moverse en la solución del suelo, siendo los enlaces con la superficie adsorbente debidos a fuerzas electrostáticas débiles.

Estos dos últimos tipos de adsorción se consideran no específicas, también denominadas de intercambio iónico.

Los metales pesados pueden ser adsorbidos como acuocaciones, o en forma de complejos neutros, catiónicos y aniónicos, presentando en general altas afinidades por los denominados grupos de adsorción o grupos funcionales de superficie de ciertas fases sólidas del suelo. Estos grupos funcionales, situados fundamentalmente en superficies sólidas pertenecientes a la fracción más reactiva en los suelos, la fracción arcilla, tienen una naturaleza muy variable. Aparecen fundamentalmente en minerales de la arcilla tipo filosilicatos, en oxihidróxidos y óxidos metálicos (de Fe, Mn y Al) y en materia orgánica del suelo.

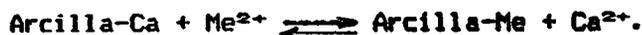
ADSORCION SOBRE MINERALES DE LA ARCILLA.

La estructura interna de los minerales de la arcilla presenta un desequilibrio de cargas debidas a las sustituciones isomórficas de Si^{4+} y Al^{3+} por cationes de valencias inferiores en las capas tetraédrica y octaédrica, respectivamente. Esto provoca la presencia de cationes en la superficie exterior que pueden ser disociados en presencia de una fase líquida acuosa. Como consecuencia, los minerales de la arcilla suelen presentar una carga superficial negativa permanente. El grupo funcional asociado a la capa tetraédrica, se denomina cavidad siloxano, cavidad delimitada por seis tetraedros de sílice y bordeada por seis pares electrónicos que provienen del anillo de átomos de oxígeno del entorno.

Este grupo funcional actúa como débil base de Lewis en ausencia importante de sustituciones isomórficas en capa octaédrica, acomplejando en ese caso moléculas dipolares neutras como el agua. En presencia de sustituciones isomórficas en capa octaédrica, el exceso de carga negativa resultante aumenta el carácter de base de Lewis de este grupo funcional, favoreciendo

la formación de adsorciones de intercambio catiónico (complejaciones de esfera externa) con los cationes metálicos presentes que mantienen su esfera de solvatación.

En el suelo podría esperarse que metales pesados divalentes del tipo Cu^{2+} , Pb^{2+} , o Cd^{2+} , pudieran competir con cationes representativos del complejo de cambio asociado a filosilicatos como Ca^{2+} o Mg^{2+} , mediante reacciones del tipo:



Sin embargo, las bajas concentraciones de estos microelementos en las soluciones del suelo parecen indicar que existen otros mecanismos en los filosilicatos mucho más específicos que el cambio iónico responsables del comportamiento de estos metales. De este modo se han obtenido evidencias experimentales de adsorciones específicas de metales pesados a bajos niveles de adsorción en los bordes de ruptura de las arcillas, sobre los grupos funcionales hidroxilo considerados los más reactivos de los filosilicatos.

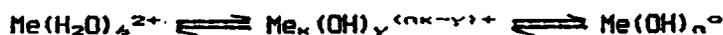
Estos grupos hidroxilos (OH^-) situado en bordes de ruptura de las capas de minerales de la arcilla, pueden aparecer asociados a Al en la capa octaédrica, denominándose grupo aluminol, o asociados a Si en la capa tetraédrica, denominándose en ese caso grupo silanol. Ambos grupos difieren en cuanto a su reactividad. Así, la mayor reactividad del Si respecto del Al provoca una mayor distribución de carga electrónica hacia el silicio, lo que provoca una mayor facilidad de disociación del protón, pero una menor tendencia que en el grupo aluminol a la coordinación con los metales pesados.

Se ha comprobado experimentalmente que a pH superiores a 5,5 este tipo de adsorción específica en filosilicatos comienza a hacerse importante, de tal modo que para la mayoría de los metales estudiados la reacción se hace prácticamente irreversible. Se ha mostrado que el abrupto incremento en la adsorción coincide con un rango de pH crítico, a menudo menor de una unidad de pH, donde la forma hidrolizada del catión metálico, MeOH^+ , adquiere una importancia significativa dentro de la concentración total del catión metálico hidratado.

Este hecho ha sido corroborado por gran número de investigadores.

han indicado que la carencia de equivalencia durante adsorción de metales pesados en filosilicatos, y los cambios de pH producidos, corroboran que la etapa de hidrólisis afecta de modo significativo. El hecho de que la adsorción se produzca mediante la especie hidrolizada $\text{Me}(\text{OH})^+$, que se forma preferentemente cuando aumenta el pH, justificaría una complejación de mayor fuerza con la superficie adsorbente que la correspondiente al catión divalente solvatado, ya que el catión hidrolizado está menos hidratado y puede asociarse más directamente a la superficie sólida del suelo.

Se ha apreciado una cierta reversibilidad de cambio de metales pesados en filosilicatos a pH inferiores a 6, mientras que la mayor especificidad de la adsorción a valores de pH superiores a 6 indicaría la formación de productos de hidrólisis que fomentan una mayor adsorción de los hidroxipolímeros:



De esa manera el ligado fuerte de los policationes impide o dificulta necesariamente la segunda etapa de la reacción arriba indicada, impidiendo la hidrólisis completa para formar hidróxidos neutros. Este hecho constituye una barrera energética hacia la nucleación y precipitación de una fase hidróxido separada.

Por todo ello, la evidencia parece demostrar que es poco probable que los sitios de cambio de las arcillas limiten la solubilidad de los metales pesados en los suelos. La baja solubilidad y la dificultad de extracción de los mismos indican la existencia de mecanismos de adsorción más selectivos. Sin embargo, en suelos contaminados los sitios de cambio pueden tener una cierta importancia.

ADSORCION SOBRE OXIHIIDROXIDOS METALICOS EN SUELOS.

Se ha comprobado que los metales pesados cuando se encuentran en los suelos en cantidades traza, están retenidos en gran parte bajo formas no cambiables, de forma que ni siquiera la adsorción preferencial de hidroxipolímeros por filosilicatos puede explicar la estabilidad de esas formas adsorbidas.

Ello es debido a la formación de complejos de esfera interna con los grupos reactivos de superficies cargadas de ciertas fases del suelo, especialmente de oxihidróxidos y óxidos metálicos, a través de un proceso de cambio de ligandos. Este proceso implica la formación de enlaces covalentes entre las especies metálicas y las superficies adsorbentes, por lo que las especies adsorbidas no son fácilmente desplazables.

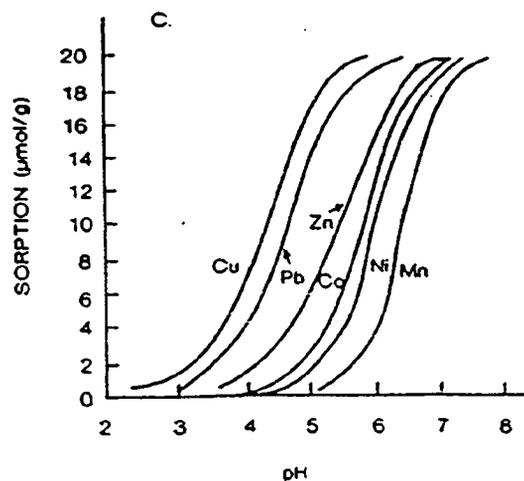
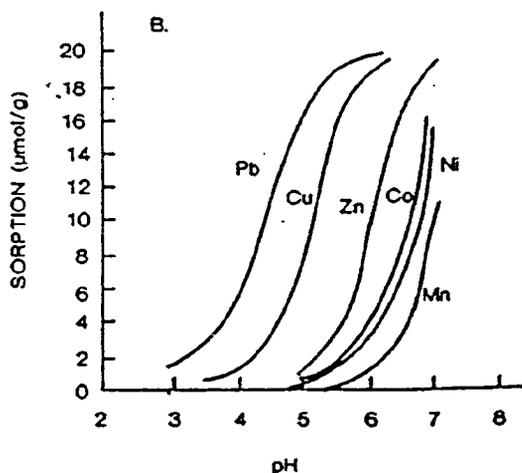
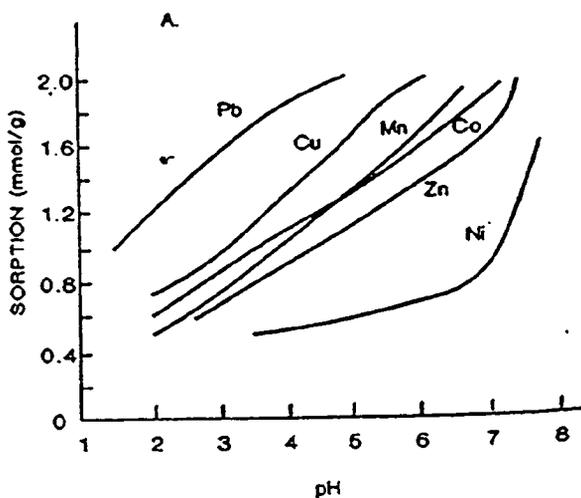
En estos sólidos del suelo, mientras la neutralidad eléctrica se mantiene en su interior por la particular coordinación tridimensional que ofrecen los iones metálicos (de hierro, manganeso, aluminio, titanio) con el oxígeno, se produce una ruptura de la misma en su capa terminal de superficie manteniéndose la neutralidad mediante la adsorción de un número apropiado de protones. En contacto con la fase acuosa puede tener lugar una disociación de tales protones, siendo el grado de disociación dependiente del pH de la fase acuosa, denominándose por tanto superficies de carga variable.

En consecuencia, la adsorción de metales pesados sobre estas fases del suelo puede ser descrita en términos de afinidad de la superficie del óxido por protones o por cationes metálicos, o lo que parece más probable, en términos de hidrólisis promovida por la superficie. Las técnicas de resonancia de spin electrónico han demostrado que los metales pesados adsorbidos en óxidos están localizados en sitios aislados, excepto para altas cargas del metal y que están ligados rigidamente en comparación con los adsorbidos sobre filosilicatos. Se ha llegado a sugerir que la adsorción específica de un ión metálico sobre la superficie de un óxido implica la formación de un enlace puente con formación de estructura en anillo que puede visualizarse como una extensión de la superficie del óxido metálico.

Uno de los parámetros más ampliamente aceptado que proporciona una buena guía para conocer el comportamiento electroquímico del suelo es el pH en el punto cero de carga (PZC). El PZC se define como el valor del pH al cual la carga superficial neta resultante es cero. El valor del PZC para los óxidos de manganeso del suelo es aproximadamente 2, por lo cual en el rango medio de valores de pH estos óxidos tienden a mostrar una carga neta negativa, tendiendo a adsorber cationes. Para los óxidos de hierro, el PZC

se sitúa alrededor de 8, por lo que estarán positivamente cargados en los rangos medios del pH.

Las superficies de los óxidos muestran una selectividad hacia la adsorción de los diversos metales pesados, y el orden de preferencia generalmente se ha visto que es consecuente con la tendencia de dichos cationes metálicos a hidrolizarse, aunque existen excepciones. La figura muestra la secuencia de adsorción de una serie de metales pesados sobre óxidos de hierro y manganeso, observándose un incremento de adsorción a pH menores del PZC, lo que se justifica por el aumento drástico de adsorción entre las especies hidrolizadas.



Metal adsorption versus pH on (a) Mn oxide (birnessite). (b) hematite. (c) goethite. (Reproduced from McKenzie, 1980, with permission.)

Las secuencias de afinidad para los distintos metales pesados varían según el adsorbente.

En líneas generales se ha comprobado que el plomo, seguido del cobre, son los cationes divalentes más preferentemente adsorbidos por esta fase sólida. Sin embargo se ha comprobado en estudios de desorción metálica sobre óxidos de hierro y manganeso, que la adsorción de plomo se efectúa dentro de la categoría de más fuertemente desorbible, ya que debido al gran tamaño del catión plomo existe impedimento para que pueda formarse un enlace puente entre él y los átomos de hierro de la superficie del óxido. De esa manera, el catión plomo divalente sólo es capaz de ocupar un tipo de lugar de adsorción con baja energía de superficie, mientras que los cationes de otros metales pesados como cobre y zinc, debido en parte a su relativamente pequeño radio iónico, pueden formar enlaces puente con la superficie del óxido con mayor energía de enlace.

La reversibilidad de los procesos de adsorción pueden considerarse un punto crítico en cualquier intento de evaluar tanto las deficiencias de adiciones de micronutrientes a los suelos, como el potencial tóxico de la acumulación de metales pesados en el mismo.

Todas las evidencias muestran que la quimisorción de metales pesados en óxidos metálicos es una complejación de esfera interna que no obedece las relaciones reversibles predichas para un simple proceso de intercambio catiónico. Esto implica que es improbable que los metales pesados quimisorbidos sean desplazados por otros que no tengan una mayor afinidad específica hacia los óxidos. Evidentemente, aquellos que tengan una alta afinidad para determinados sitios pueden desplazar los metales previamente adsorbidos.

Asimismo, los protones pueden actuar como agentes desplazantes de alguna fracción de metales pesados quimisorbidos, lo que sugiere que las reacciones de adsorción pueden ser reversibles con el cambio de pH. Sin embargo, se ha apreciado que una fracción de estos metales se suele hacer resistente hacia la reversibilidad, lo que ha sido justificado por un lento proceso de difusión en la fase sólida.

Desde el punto de vista cinético, los iones adsorbidos específicamente muestran un comportamiento más complicado que los implicados en mecanismos de cambio iónico, ya que a menudo se adsorben mediante mecanismos múltiples que difieren de aquellos involucrados en su desorción.

Estudios de adsorción y desorción de metales pesados sobre superficies de óxidos indican que la etapa de adsorción suele ser rápida, y probablemente con difusión controlada, mientras que la desorción es más lenta y limitada por la energía requerida para romper el enlace del metal con la superficie reactiva. El proceso de adsorción puede requerir o no una cierta energía de activación, pero el de desorción se caracteriza por necesitar siempre una energía de activación, ya que se necesita vencer la energía de adsorción. Además, como la energía de adsorción es mayor a niveles más bajos de adsorción específica, la velocidad de desorción será más baja para los menores niveles de sorción.

ADSORCION SOBRE MATERIA ORGANICA DEL SUELO.

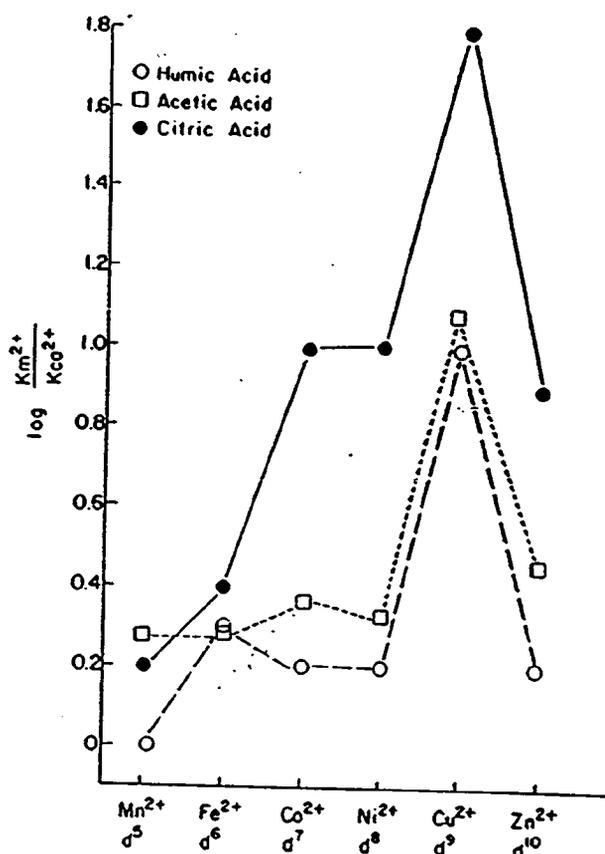
Un tercer grupo de superficies sólidas en el suelo de gran importancia en los procesos de adsorción lo constituyen las superficies internas y externas de los constituyentes de la materia orgánica del suelo, fundamentalmente la fracción húmica del mismo.

La estructura polimérica de estos compuestos se caracteriza por la presencia de grupos funcionales variados, entre ellos fenólicos y carboxílicos, que tienen una naturaleza de moderada a débilmente ácida, dependiendo del grado de disociación de los protones según el pH. Constituyen por tanto otro ejemplo de superficies de carga variable en el suelo. La carga superficial de los componentes de la materia orgánica es por tanto negativa y variable, de tal modo que la capacidad de adsorción de estos compuestos aumenta marcadamente con el aumento del pH.

Los enlaces entre metales pesados y materia orgánica pueden considerarse como un intercambio entre protones y cationes metálicos. Sin embargo, el alto grado de selectividad que muestra la materia orgánica hacia determinados metales pesados sugiere una coordinación directa mediante formación de complejos de esfera interna (adsorción específica) con los grupos funcionales existentes. Aunque pueda ser factible la formación de complejos multiligandos, el volumen estérico probablemente dicte que se formen principalmente complejos uniligandos mononucleares con los ligandos contenidos en las sustancias húmicas de los suelos. Sin embargo, los complejos pueden ser multidentados, con dos o más átomos dadores de electrones.

Se ha comprobado la existencia de preferencias específicas de ciertos grupos funcionales existentes en la materia orgánica del suelo hacia determinados metales pesados. Este hecho hace inclinar los coeficientes de selectividad a favor de la adsorción de dichos metales. Por ejemplo, a altos niveles de adsorción, el catión divalente cadmio muestra una afinidad semejante al catión calcio por los sitios de enlace del suelo. Sin embargo a bajos niveles de adsorción se ha apreciado que el Cd(II) es fuertemente preferido al Ca(II) en ciertos grupos de adsorción. La aplicación de la teoría HSAB de Pearson puede justificar este comportamiento. El catión divalente cadmio, considerado ácido de Lewis relativamente débil, prefiere enlazarse con ligandos catalogados como bases de Lewis relativamente débiles, como son los ligandos que contienen azufre. De este modo se explica las altas preferencias de los grupos funcionales sulfhidrilo de la materia orgánica de los suelos hacia el cadmio. Por el contrario, un ácido de Lewis fuerte como el calcio divalente puede preferir para su coordinación ligandos de fuerte naturaleza de base de Lewis como el oxígeno. De esta forma el calcio compite con éxito sobre el cadmio por los abundantes ligandos carboxilos de la materia orgánica de los suelos.

En líneas generales, para cualquier ligando orgánico acomplejante, los metales de transición siguen un orden creciente de adsorción (denominado serie de Irving-Williams), que es consecuente con el aumento del número de electrones en los orbitales d.



Relative bonding strength of transition metals (M²⁺) for complexation to humic acid, acetic acid, and citric acid expressed as the ratio of the stability constants for the M²⁺ and Ca²⁺ complexes. (Bloom, 1978; reproduced with permission.)

La desorción de metales de la materia orgánica de los suelos no es todavía un proceso muy conocido. Los datos cinéticos de que se dispone parecen indicar que aquellos metales que se adsorben más fuertemente en la materia orgánica (por ejemplo, Cu²⁺, Ni²⁺), son los adsorbidos más rápidamente y los desorbidos más lentamente. Por tanto es de esperar que los complejos de esfera interna formados entre ligandos orgánicos y metales pesados con gran afinidad por ellos, que implican unas mayores energías de adsorción, requieran asimismo unas mayores energías de desorción.

Diversos autores, entre ellos Stevenson y Ardakani (1983) han apuntado que los minerales de la arcilla y la materia orgánica funcionan más como una unidad que como entidades separadas en el suelo. En tal caso, la relativa contribución de superficies orgánicas e inorgánicas al proceso de adsorción dependerá de la mayor o menor extensión en que los minerales de la arcilla se vean recubiertos por las superficies orgánicas, e incluso de fases amorfas de oxihidróxidos metálicos.

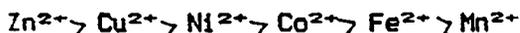
REACCIONES DE QUELATACION DE METALES PESADOS CON LA MATERIA ORGANICA.

Como se ha visto en apartados anteriores, los metales pesados presentes en el suelo, bien por origen natural o incorporados artificialmente, pueden ser adsorbidos en los constituyentes más reactivos del suelo permaneciendo en una situación de difícil disponibilidad para las plantas. Sin embargo, muchos metales que podrían aparecer en tales formas insolubles a los valores de pH usuales en suelos de uso agrícola, son mantenidos en formas más solubles gracias al fenómeno de la quelatación.

Los quelatos metálicos se caracterizan por la formación de más de un enlace entre el metal y los grupos funcionales del agente quelatante, formando una estructura en anillo que encierra el catión metálico. Se ha comprobado que los agentes quelatantes naturales del suelo actúan como vehículos portadores de los nutrientes hacia las raíces. En consecuencia, la movilidad de estos metales se incrementa por medio de las corrientes de difusión y convección de las soluciones del suelo.

El incremento de la solubilidad y movilidad de los quelatos metálicos tiene marcados efectos en muchos aspectos de la química y fertilidad de suelos, dado que el movimiento y disponibilidad de micronutrientes a las raíces de las plantas puede ser altamente mejorado, siendo éste el objetivo de las aplicaciones de agentes quelatantes externos a los suelos. Sin embargo, la aplicación a suelos de uso agrícola de aguas residuales para riego puede originar un incremento de la disponibilidad de metales pesados a las plantas como consecuencia de la formación de quelatos metálicos, dado el gran número de grupos funcionales potencialmente quelatantes que suelen contener tales aguas de riego.

El orden de estabilidad de los quelatos orgánicos con metales pesados, sigue a nivel global el orden denominado de Irving - Williams, de modo similar al referente a las afinidades de adsorción específica sobre materia orgánica, es decir:



NUCLEACION Y PRECIPITACION DE METALES PESADOS COMO FASES SOLIDAS

A los bajos contenidos de metales pesados existentes en suelos naturales, los procesos de retención anteriormente descritos parecen ser suficientemente importantes para mantener su solubilidad a niveles tan bajos que no pueda tener lugar su precipitación. Sin embargo pueden existir casos correspondientes a altas concentraciones del metal, generalmente relacionadas con procesos importantes de contaminación, en que las fases sólidas precipitadas puedan determinar la solubilidad del metal.

En ese sentido, la solubilidad de los metales pesados en suelos puede ser controlada por los precipitados de los mismos como fases sólidas puras que estarían compuestas casi en su totalidad por las fases carbonatadas, sulfatadas, fosfatadas y sulfuradas. En este caso los nitratos correspondientes no tendrían importancia dada la alta solubilidad de estos compuestos en suelos. A título de ejemplo, analizaremos el caso de los compuestos precipitados de plomo el suelo.

El plomo forma numerosos fosfatos en el suelo, de tal manera puede concluirse que éstos pueden jugar un importante papel en el control del plomo en el medio ambiente. Dado que el contenido promedio de plomo en suelos (10 $\mu\text{g/g}$) es generalmente mucho menor que el de fósforo (promedio 600 $\mu\text{g/g}$), puede concluirse que es altamente probable que el anión fosfato pueda ejercer un verdadero control sobre la solubilidad de este metal.

El plomo de origen contaminante por combustión de gasolinas se deposita sobre el suelo en forma de haluros solubles, fundamentalmente como clorobromuro de plomo. Diversos investigadores han indicado que el peligro de un exceso de plomo en formas solubles por este origen contaminante decrece después de su deposición en suelos debido a la formación de compuestos de menor solubilidad como fosfatos, carbonatos y en menor grado sulfatos de plomo.

Se denomina nucleación al proceso mediante el cual las superficies sólidas del suelo favorecen la formación de cristales a partir de soluciones saturadas, gracias a su acción catalizadora. Dicha acción radica fundamentalmente en la reducción de la barrera energética que puede existir para la formación de cristales a partir de las soluciones del suelo proporcionando una superficie similar estéricamente, pero extraña químicamente.

Este efecto reduce el grado de saturación que se requeriría para la precipitación en una extensión determinada por la similitud de las redes cristalinas.

**CONTAMINACION DE SUELOS POR PRODUCTOS ORGANICOS
PLAGUICIDAS**

**PALOMA NAVARRETE MARTINEZ (LCDA. C. QUIMICAS)
INSTITUTO TECNOLOGICO GEOMINERO DE ESPAÑA**

I N D I C E

INTRODUCCION

1. ORIGEN DE LOS CONTAMINANTES ORGANICOS

1.1. Sector industrial

1.1.1. Extracción y procesado de minerales y combustibles

1.1.2. Producción industrial de materiales y productos químicos

1.1.3. Transformación de materiales y productos químicos

1.2. Sector municipal

1.3. Sector agrícola

2. QUIMICA DE LOS COMPUESTOS ORGANICOS

3. COMPORTAMIENTO DE LOS CONTAMINANTES ORGANICOS

3.1. Solubilidad en agua

3.2. Sorción

3.3. Volatilidad

3.4. Degradación biológica

3.5. Degradación química o abiótica

4. PLAGUICIDAS

4.1. Clasificación de los plaguicidas

4.2. Movimiento de los plaguicidas en el suelo y agua subterránea

4.2.1. Contenido en arcillas

4.2.2. Contenido en materia orgánica

4.2.3. Textura, estructura y porosidad del suelo

4.2.4. pH

4.2.5. Persistencia

4.2.6. Condiciones climatológicas y ambientales

5. BIBLIOGRAFIA

CONTAMINACION POR PRODUCTOS ORGANICOS. PLAGUICIDAS

INTRODUCCION

La contaminación de suelos y aguas subterráneas por productos orgánicos tiene su principal origen en causas antrópicas. Aunque estos compuestos son constituyentes naturales del humus del suelo y pueden estar presentes en algunos tipos de materiales (suelos bituminosos, p.e.), cuando se habla de contaminación, se hace referencia al resultado de una acción que modifica las características naturales del medio. Por ello en este tema se hace referencia exclusivamente a los productos orgánicos de procedencia antrópica en el suelo y el agua.

La contaminación por productos orgánicos tiene como característica fundamental su gran complejidad, debido por una parte al gran número de productos existentes y por otra a la reactividad de sus moléculas, que pueden reaccionar con las moléculas del suelo y agua para formar nuevos y algunas veces desconocidos productos. Algunos compuestos son muy móviles y migran desde la superficie del suelo rápidamente a través de la zona no saturada y pueden alcanzar las aguas subterráneas. Unos son rápidamente adsorbidos por los materiales del suelo, mientras que otros sufren procesos de degradación microbiológica. Algunos productos son solubles en agua y otros no; los hay más y menos densos que el agua. Todos estos factores hay que tenerlos en cuenta a la hora de diseñar los sistemas de detección y control de la contaminación.

Un caso especial de estos productos es el de los plaguicidas. Su extendido uso (y abuso), la gran variedad de sustancias utilizadas y las importantes implicaciones medioambientales que suponen la continua aplicación en el sector agrícola, son motivo de resaltar la acción contaminante de estos compuestos orgánicos.

1. ORIGEN DE LOS CONTAMINANTES ORGANICOS

La principal fuente de contaminantes de carácter orgánico es la industria, tanto por el volumen de efluentes que genera como por la toxicidad de las materia primas y residuos generados. Dentro de ésta, son tres los principales sectores:

- * *Extracción y procesado primario de minerales y combustibles.*
- * *Producción de materiales y productos químicos.*
- * *Transformación de materiales y productos químicos*

El sector urbano es también fuente de contaminantes orgánicos, procedentes de los efluentes domésticos y de las pequeñas instalaciones industriales y hospitales.

Por último, la agricultura, con el empleo sistemático de biocidas y fertilizantes es el principal origen de la contaminación difusa de suelos y aguas por plaguicidas y otros productos orgánicos procedentes de los abonos.

La tabla 1.1 indica la procedencia de diversos compuestos orgánicos.

1.1. Sector industrial

1.1.1. Extracción y procesado de minerales y combustibles

Los efluentes originados en la extracción de minerales y combustibles contienen, además de sales, ácidos y álcalis minerales, sustancias orgánicas procedentes tanto de las materias primas, como de los productos empleados como disolventes, extractantes, floculantes, etc.

La práctica habitual de almacenar en escombreras la ganga y otros residuos sólidos generados en la extracción supone asimismo una fuente puntual de contaminantes, que incluyen restos de las sustancias orgánicas empleadas en los procesos, capaces de infiltrarse en el suelo, contaminando éste y alcanzar las aguas subterráneas, o alcanzar los cauces superficiales.

La extracción de petróleo y el procesado del crudo produce sustancias orgánicas nocivas, como hidrocarburos aromáticos, fenoles y compuestos de azufre. El vertido incontrolado de éstas sustancias, así como las fugas y derrames accidentales en su almacenamiento y transporte representan un importante peligro.

1.1.2. Producción industrial de materiales y productos químicos.

La industria química es obviamente la principal fuente de contaminantes orgánicos. La amplia variedad en este sector (petroquímica, farmacia, pinturas, productos químicos, cosmética, electroquímica, etc.), produce grandes cantidades de sustancias, muchas de ellas nocivas, que precisan tratamientos específicos de depuración, antes de ser vertidas o depositadas en contenedores especiales, para su eliminación final.

En ciertos sectores, como la petroquímica, las reacciones y subproductos son bien conocidos y es fácil establecer la composición de los residuos; ello significa que es posible establecer programas de control específicos.

Por el contrario, en otras industrias químicas, como la farmacéutica, teñido, pinturas y adhesivos, los procesos y residuos (cantidades y tipos) son muy variables, lo que dificulta establecer métodos de control aplicables a la generalidad de instalaciones.

Desafortunadamente, la falta de un estricto control por parte de las autoridades competentes, además de las posibles negligencias y la falta de conciencia de ciertas empresas y personas, dedicadas al negocio de recogida y tratamiento de estos vertidos, ha provocado importantes desastres medioambientales, en ocasiones bien conocidos por la espectacularidad de sus efectos, aunque un mayor número de casos pasen desapercibidos y sólo ocasionalmente se detecten.

1.1.3. Transformación de materiales y productos químicos

Los procesos de transformación de materias primas y el uso de sustancias químicas como reactivos es otra fuente de contaminantes. Los efluentes de estas industrias contienen una amplia gama de sustancias: resto de materias primas, disolventes, detergentes, tintes, metales, etc. La gran variedad de subproductos difieren de una industria a otra y obliga a establecer programas de control específicos casi para cada instalación.

1.2. Sector municipal

Los vertidos urbanos contienen grandes cantidades de detergentes, aceites, productos de limpieza, desinfectantes, ..., procedentes de las habituales operaciones domésticas de la población.

Además de éstos, recogen los residuos de instalaciones industriales conectadas a las redes de saneamiento municipal (talleres mecánicos, lavanderías, tintorerías...), en cuya composición entran un considerable número de compuestos orgánicos, como derivados de aceites y combustibles, blanqueantes, agentes plastificantes, restos de pinturas y disolventes, etc.

Otro tipo de instalaciones que pueden aportar contaminantes orgánicos son los centros hospitalarios conectados al alcantarillado; los efluentes conteniendo restos de aguas de limpieza, letrinas, lavanderías, etc. aportan una considerable carga de sustancias (desinfectantes, detergentes, restos de medicamentos...) además de posibles organismos patógenos.

El peligro que encierran los vertidos municipales deriva de la poca efectividad de los sistemas de tratamiento tradicionales frente a cierto tipo de contaminantes, como son las sustancias orgánicas no biodegradables, que son finalmente vertidas a cauces y sobre el terreno, junto con los efluentes depurados. Estas sustancias son en ocasiones nocivas para los organismos que constituyen los lodos de tratamiento de las plantas depuradoras, bien por la sustancia en sí o por las elevadas concentraciones en las que llegan a las instalaciones, y pueden llegar a colapsar los procesos de depuración.

1.3. Sector agrícola

Al tratarse de una fuente difusa, la agricultura es un foco de contaminantes de difícil control directo.

La contaminación producida por la agricultura intensiva moderna procede de:

- *aplicación de biocidas para el control de insectos, malas hierbas y enfermedades de los cultivos.*
- *aplicación de fertilizantes químicos.*
- *liberación de contaminantes orgánicos y nutrientes de los residuos animales, granjas y silos.*

De ellos, es el primero el que puede considerarse el principal origen de sustancias orgánicas con capacidad contaminante. La aplicación continua de plaguicidas, en elevadas dosis en ocasiones, tiene un efecto perjudicial sobre los ecosistemas, que puede afectar a organismos vegetales y animales no dañinos para los cultivos. Además, el poder acumulativo de estos compuestos a lo largo de la cadena trófica provoca el que las especies más desarrolladas puedan verse afectadas, indirectamente,

al ser depredadores de las especies inferiores, o alimentarse de las plantas tratadas.

Los efectos sobre los animales se traducen generalmente en malformaciones genéticas, muerte por envenenamiento en los adultos o por nacimientos prematuros en las crías. La desaparición de especies o el descenso drástico de sus poblaciones, tanto de las dañinas para los cultivos como de las que no lo son, provoca desequilibrios ecológicos en los biosistemas.

Además, la aplicación de biocidas genera resistencia en las propias plagas, de forma que la industria elabora nuevos productos para luchar contra los organismos dañinos, si bien más específicos, son generalmente más tóxicos.

Otra causa de contaminación por plaguicidas es la eliminación incontrolada de envases, conteniendo restos de los productos. Generalmente estos recipientes son depositados en los vertederos de residuos sólidos urbanos o abandonados en los campos.

En cuanto a los fertilizantes empleados en la actualidad en agricultura, son compuestos sintéticos, mayoritariamente inorgánicos, por los que no es habitual que se produzca contaminación por productos orgánicos. La degradación de los recursos se traduce en el incremento de las concentraciones de nitratos en el agua subterránea y de nitratos y fósforo en las superficiales.

Los residuos animales y vegetales (restos de cosechas, p.e) producen compuestos orgánicos de rápida degradación, generalmente por vía biológica y su tratamiento resulta fácil y no excesivamente gravoso.

CONTAMINANTES	EJEMPLO	ORIGEN	FUNCIONES
ORGANO-SULFURADOS	Disulfuro de carbono Hidrocarburos azufrados Tiofenos Dodecil mercaptano Sulfonatos de alil benceno	Viscosa Ingeniería Petróleo Textil, Productos consumo	Disolvente Fluido de corte Subproducto o residuo Surfactante aniónico
FENOLES	Fenol Lignina Ortofenil fenol Cresoles	Carbonización, Ingeniería, Fibra Vidrio, Hierro y acero, Petróleo, Textil, Madera Papel Textil Plásticos y sintéticos	Subproducto o residuo, Desinfectante, Tinte, Emulsionante, Plástico, Conservante Subproducto o residuo Tinte Plástico
SALES	Formato Acetato Estearato Oleato Palmitato Oxalato Tartarato Paracetato Gluconato Benzoato Salicilato Ftalato	Química pesada, Petroquímica, Curtidos, Textil Acabado metales, Pinturas y pigmentos, Plásticos y sintéticos, Vertederos, Detergentes, Textil Productos consumo, Acabado metales, Detergentes, Textil Productos consumo, Acabado metales, Detergentes Detergentes Acabado metales, Textil Acabado metales Textil Acabado metales Textil Textil Curtidos	Tinte Subproducto o residuo, Tinte, Plástico, Sal Surfactante Surfactante Surfactante Tinte Agente complejante Oxidante Agente complejante
ESTEROIDES	Coolesterol	Tratamiento de agua	Metabolito

Tabla 1.1 (Cont.) Productos orgánicos potencialmente contaminantes según su origen y función.

2. QUIMICA DE LOS COMPUESTOS ORGANICOS

Originalmente, se asumía que los compuestos orgánicos sólo se podían obtener a partir de fuentes animales o vegetales, pero en realidad muchos de ellos pueden ser sintetizados a partir de la materia inorgánica. De hecho en la actualidad, la mayoría son sintetizados, algunas veces a partir de materia inorgánica, pero generalmente a partir de otros productos orgánicos, como petróleo y carbón.

Existen tres diferencias básicas entre la química orgánica e inorgánica:

- * Los compuestos orgánicos son moléculas en el sentido estricto de la palabra. Los enlaces son de forma predominante covalentes. No forman estructuras reticulares tridimensionales grandes, como por ejemplo ocurre con los inorgánicos.
- * Cuando se disuelven en agua, los productos orgánicos no se disocian normalmente en iones y cuando esto ocurre, es muy limitado. Por ejemplo, cuando una molécula de metano se disuelve en agua, permanece como tal molécula, mientras que cuando la salita se disuelve, se

forma una solución acuosa de iones cloruro y sodio.

- * La diferencia más significativa es que las características de los compuestos responden al tipo de grupos funcionales que tienen, cada uno de los cuales con unas determinadas propiedades. Estos grupos son normalmente combinaciones sencillas de dos o más átomos de los elementos C, H, O, S, N, P. La presencia de estos grupos en una molécula confiere a ésta las propiedades características del grupo. Una vez determinadas estas propiedades mediante el estudio de un alguna moléculas sencillas que los contienen, es posible predecir con una considerable fiabilidad como reaccionará una molécula más compleja con los mismos grupos.

Los átomos de carbono pueden unirse formando cadenas o anillos a mezclas de ambos y llegar a contener cientos de átomos.

Los hidrocarburos procedentes de destilados del petróleo (keroseno, gasolina, parafina, nafta), contienen sólo carbono e hidrógeno. Los átomos de hidrógeno pueden ser sustituidos por otros átomos o grupos y formar derivados. Es el caso de muchos plaguicidas, como los organoclorados, donde átomos de hidrógeno son sustituidos por cloro. Grasas, carbohidratos, proteínas, azúcares, vitaminas, antibióticos, plásticos, etc., son moléculas cada vez más complejas, con un mayor número de sustituciones y grupos funcionales.

3. COMPORTAMIENTO DE LOS CONTAMINANTES ORGANICOS

La mayoría de contaminantes orgánicos tienen una baja solubilidad en solución acuosa y además sufren procesos bioquímicos de oxidación en el suelo, transformándose en especies más móviles.

Muchos compuestos orgánicos son fácilmente adsorbidos en los materiales del suelo, en parte debido al gran tamaño de sus moléculas y en parte a su estructura. Los procesos de intercambio se producen por la disociación de los grupos funcionales ácidos, de los que el carboxilo es cuantitativamente el más importante. Consecuentemente, la capacidad de intercambio de compuestos orgánicos solubles de un suelo es proporcional a la cantidad de materia orgánica o humus que contiene. Además, también se producen fenómenos de adsorción en coloides y otras partículas minerales.

Los materiales que constituyen los acuíferos tienen muy bajos o nulos contenidos en materia orgánica, por lo que su capacidad para retener orgánicos es muy limitada.

Dada la complejidad de factores (físicos, químicos y biológicos) que influyen en la migración de los compuestos orgánicos desde la superficie a través del suelo y zona no saturada hasta los acuíferos, no es posible establecer pautas exactas de comportamiento de estos productos. Algunos compuestos orgánicos actúan como agentes humectantes y pueden moverse rápidamente a través de suelos poco permeables a velocidades superiores a las del agua. Esta diferencia en la velocidad de algunos compuestos orgánicos en determinados casos, se denomina efecto cromatográfico. Por ejemplo, si se introduce en el suelo una mezcla de compuestos de diferente grado de migración, se produce un halo caracterizado por zonas difusas típicas de cada compuesto o grupos de compuestos.

El efecto cromatográfico es más función de las características físicas de la matriz del suelo que de sus propiedades químicas y biológicas. Sin embargo, no es fácil establecer un modelo de movimiento cromatográfico orgánicos debido a las interacciones entre los productos orgánicos y los procesos químico-biológicos del suelo.

El movimiento de los compuestos orgánicos en el subsuelo está influenciado por diversos factores, que incluyen entre otros la sorción, volatilización, dilución, actividad biológica y reactividad química.

3.1. Solubilidad en agua

Es la capacidad del producto para disolverse en agua; normalmente se expresa como la concentración de la solución saturada que está en equilibrio con un exceso de soluto. Este equilibrio depende del balance entre las fuerzas de unión entre las moléculas del soluto y la capacidad de solvatación del disolvente.

Para determinados productos la solubilidad en agua está íntimamente relacionada con su movilidad, de forma que cuanto mayor es la solubilidad, mayor es la movilidad.

Para sustancias iónicas la solubilidad se puede calcular en base a la ley de acción de masas, teniendo en cuenta la presión, temperatura y las especies iónicas competitivas.

La concentración de cualquier especie molecular en dos fases que están en equilibrio entre sí se puede expresar según la ecuación:

$$K = C_2 / C_1$$

donde: C_1 = concentración del compuesto en la fase acuosa

C_2 = concentración del compuesto en la fase no acuosa

K = coeficiente de partición

En los estudios sobre el movimiento de compuestos orgánicos a través del suelo se utiliza el llamado coeficiente de partición agua/octanol (K_{oa}). A partir de relaciones empíricas entre la solubilidad en agua y el coeficiente K_{oa} se puede obtener la solubilidad de sustancias orgánicas apolares; el coeficiente K_{oa} y la solubilidad en agua (S) están correlacionados según la ecuación:

$$\log K_{oa} = 5 - 0.670 \log S$$

donde S es la solubilidad en agua en micromol/l.

En la Tabla 3.1 y la Figura 3.1 muestran respectivamente los coeficientes de partición y la relación entre K_{oa} y la solubilidad en agua de algunos compuestos orgánicos.

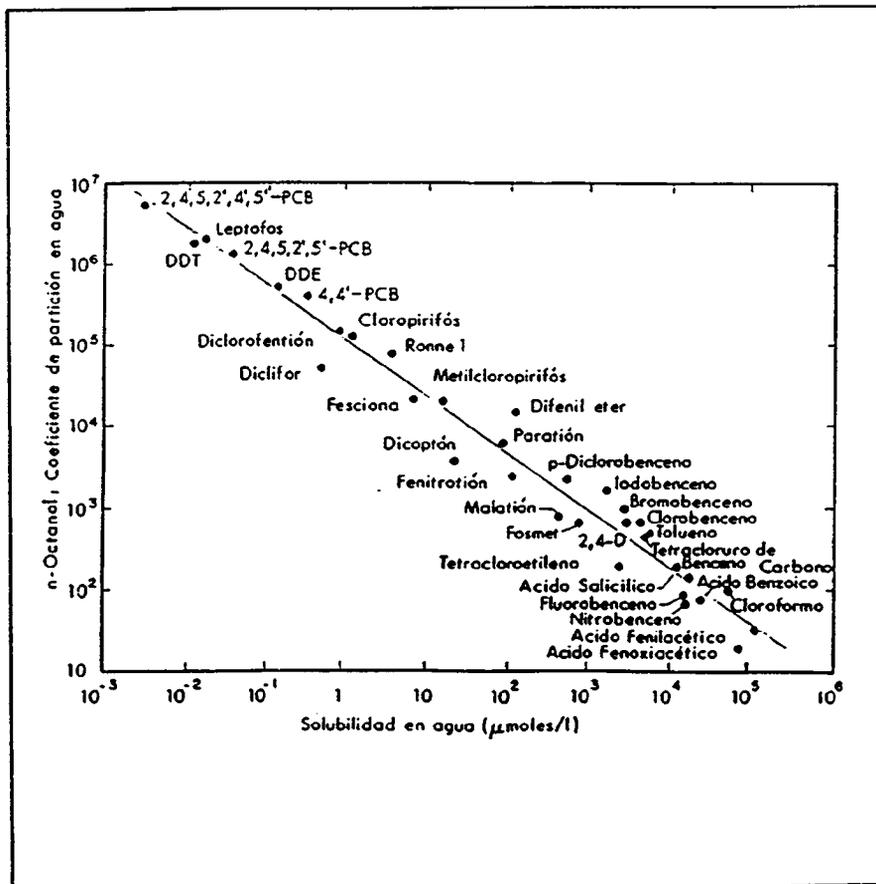


Figura 3.1. Relación entre el coeficiente de partición ctanol/agua y la solubilidad en agua de compuestos orgánicos (Carter, 1987)

COMPUESTO	log k_{ow} (media)	log k_{ow} Individual
Alcoholes alifáticos		
metanol	-0.71	0.15
etanol	-0.22	0.33
n-propanol	0.27	0.07
n-butanol	0.88	0.01
n-pentanol	1.41	0.27
n-hexanol	2.03	
n-dodecanol	5.13	
Alcanos y Alquenos		
metano	1.09	
etano	1.61	
etileno	1.13	
propano	2.36	
pentano	3.39	
Hydrocarburos aromáticos		
benceno	2.01	0.45
nafaleno	3.32	0.35
Alifáticos halogenados		
cloroformo	1.85	0.04
tetracloruro de carbono	2.72	0.29
diclorodifluorometano	2.16	
tricloroetileno	2.29	
tetracloroetileno	2.60	
1,1,1-tricloroetano	2.49	
Aromáticos halogenados		
clorobenceno	2.49	0.65
o-diclorobenceno	3.38	
m-diclorobenceno	3.38	
p-diclorobenceno	3.39	
hexaclorobenceno	4.13	
2,4,5,2',4',5'-PCB	6.72	
4,5,2',5'-PCB	6.11	
4,4'-PCB	5.58	
DDT	4.98	2.27
Fenoles y fenoles sustituidos		
fenol	1.49	0.04
resorcinol	0.77	0.02
p-nitrofenol	1.70	0.82
o-clorofenol	2.16	0.08
m-clorofenol	2.50	0.06
p-clorofenol	2.40	0.08
2,4-diclorofenol	3.15	0.25
Acidos carboxilicos		
ácido benzoico	1.95	0.22
Compuestos nitrogenados		
adenina	-0.12	
piridina	0.64	
cafeína	-0.02	0.10

Tabla 3.1. Constante de partición agua/octanol para compuestos orgánicos (Carter, 1987).

3.2. Sorción

El fenómeno de adsorción de un compuesto desde una solución acuosa es el resultado de dos procesos:

- * El soluto tiene una baja afinidad por el agua o
- * Tiene una alta afinidad por el sólido.

El primer caso el soluto es una sustancia hidrófoba de baja solubilidad en agua. En el segundo caso la atracción del soluto sobre el adsorbente puede ser debida a la existencia de cargas eléctricas en la superficie, adsorción física o formación de enlaces. Los materiales con mayor capacidad adsorbente son la materia orgánica, las arcillas y los hidróxidos amorfos.

La capacidad de adsorción viene determinada por la denominada isoterma de adsorción. Se trata de una curva exponencial o una recta construida representando la cantidad de material adsorbido por gramo de adsorbente frente a la concentración del producto en solución, obtenidos tras ensayos experimentales.

En el caso de compuestos orgánicos hidrófobos (baja solubilidad en agua), el principal adsorbente del suelo es la materia orgánica sólida.

El fenómeno de adsorción en el suelo es un factor importante de control en la migración de productos orgánicos. Se define como la razón entre la concentración del compuesto en el suelo (C_s) y la concentración del mismo en agua (C_a):

$$K_d = C_s / C_a$$

Los mecanismos de adsorción en el suelo son muy diferentes según se trate de arcillas o materia orgánica. El coeficiente que permite caracterizar el mecanismo de adsorción, K_{oc} , es una medida de la adsorción del compuesto en la fracción orgánica del suelo. Cuanto menores sean los valores de K_d y K_{oc} , mayor será la probabilidad de que un compuesto no sea adsorbido por las partículas del suelo y pueda alcanzar las aguas subterráneas. Cuando el adsorbente es el carbono orgánico, $K_d = K_{oc}$.

Los factores intrínsecos a los productos orgánicos que van a afectar a la adsorción de los plaguicidas en el suelo son:

- * *Carácter de los grupos funcionales*
- * *Carácter y posición de los grupos sustituyentes.*
- * *Presencia y magnitud de insaturaciones en la molécula*

En cuanto a los mecanismos químico-físicos responsables de los procesos de adsorción se encuentran:

- a) **Interacción de Van der Waals**, especialmente en procesos de adsorción de moléculas apolares.
- b) **Enlaces hidrófobos** de compuestos apolares que se adsorben a regiones hidrófobas de suelos con materia orgánica.
- c) **Enlace por puente de hidrógeno**. Es el mecanismo principal por el que las moléculas no iónicas polares se adsorben a minerales arcillosos y a la materia orgánica. En este enlace los átomos de hidrógeno forman puentes entre dos átomos electronegativos.
- d) **Transferencia de carga**. Es el mecanismo de formación de enlaces, en el cual se transfieren electrones desde centros dadores a centros aceptores de electrones.
- e) **Intercambio iónico**. Se produce con compuestos que existen en forma de cationes o que están cargados positivamente debido a una protonación.
- f) **Intercambio de ligando**. Es un tipo de adsorción en el cual uno o más ligandos son reemplazados por una molécula del adsorbente. Ejemplo son las s-triazinas adsorbidas por metales de transición en ácidos húmicos o las ureas por minerales arcillosos.
- g) **Interacciones ión-dipolo inducido y dipolo-dipolo inducido entre moléculas de agua**. La energía de interacción entre el H^+ y el H_2O sustenta la adsorción en el caso de compuestos polares e iónicos.

La adsorción en los suelos arcillosos se ve afectada por:

- * *Estructura molecular del compuesto*
- * *Tipo de arcilla*
- * *Cationes saturadores*
- * *Estado de hidratación*

* *Temperatura medioambiental*

* *Composición del agua*

3.3. Volatilidad

Muchos compuestos, como los halometanos, son volátiles, pero una vez que los productos se encuentran en el suelo o mezclados con el agua, las pérdidas por volatilización son poco relevantes. Por ello, este fenómeno no es un mecanismo importante de atenuación cuando los compuestos se encuentran a profundidades superiores a los 30 cm. por debajo de la superficie del suelo.

La volatilidad depende fundamentalmente de la presión de vapor del compuesto y está fuertemente influenciada por las condiciones ambientales (temperatura, velocidad del viento, etc.). Cuanto menor es la presión de vapor, más tendencia tiene el producto a permanecer en el suelo.

El proceso de volatilización ocurre en dos etapas: en la primera se produce un movimiento hacia la superficie del suelo, y en la segunda el compuesto escapa a la atmósfera. Una vez en el suelo, la volatilización del producto orgánico depende, además de su presión de vapor, de la concentración del mismo, del contenido de agua en el suelo y de su poder de adsorción, de la velocidad de difusión, de la temperatura y del movimiento del aire. Aunque las pérdidas por volatilización son generalmente mayores en el período inmediatamente posterior al vertido del producto, también pueden ser significativas las pérdidas lentas pero continuadas en ambientes secos, como ocurre en zonas áridas.

La volatilidad de un compuesto viene medida por la constante de Henry (H_c), que se determina dividiendo su presión de vapor por su solubilidad. Así, por ejemplo, un compuesto con una presión de vapor muy alta, pero muy soluble en agua, tiene una volatilidad pequeña. Una solubilidad en agua elevada puede hacer que compuestos con presiones de vapor altas permanezcan en el suelo cuando hay en éstos agua suficiente para que se mantengan en disolución.

Según el valor de la constante de Henry (H_c), los compuestos se clasifican en tres clases:

* *Volatilidad elevada:* $H_c > 1300 \text{ atm/mol/m}^3$

* *Volatilidad intermedia:* $13 < H_c < 1300 \text{ atm/mol/m}^3$

* *Volatilidad baja:* $H_c < 13 \text{ atm/mol/m}^3$

3. 4. Degradación biológica

Los compuestos orgánicos no se destruyen fácilmente por la acción microbiana. Las sustancias más degradables son las que se producen por vía biológica, como son los azúcares y aminoácidos. Los compuestos constituidos por cadenas no ramificadas se degradan más fácilmente que los formados por cadenas ramificadas y por anillos, y son los extremos de las cadenas los que son atacados primero.

Durante la biodegradación, ciertas bacterias anaerobias producen ácidos orgánicos de cadenas cortas, que son descompuestos más tarde por otras anaerobias en metano, dióxido de carbono y sustancias inorgánicas. Las bacterias aerobias descomponen los productos orgánicos en dióxido de carbono y especies minerales, como sulfatos y nitratos.

Las condiciones óptimas en las que se desarrolla la actividad microbiana se producen cuando existe en el suelo un 60% de agua respecto al contenido total de la misma que el suelo puede almacenar. Sin embargo, en ocasiones, aunque se den estas condiciones, pueden producirse sobrecarga de contaminantes, que destruyan las poblaciones de microorganismos. Además, el nivel de actividad de los microorganismos viene determinado por la disponibilidad de nutrientes en el suelo que está influenciado asimismo por condiciones ambientales (pH, temperatura, humedad, aporte de oxígeno, etc.).

3.5. Degradación química o abiótica

Si el suelo se satura de agua, el medio se transforma a un ambiente reductor (fenómeno típico de climas húmedos). En ellas, la concentración de oxígeno es nula, lo que tiene una gran importancia pues la mayoría de productos se degradan mejor en condiciones oxidantes. Así, los hidrocarburos que suelen aparecer en estados muy reducidos, se descomponen de forma muy lenta en los medios anaerobios mientras que en los suelos no excesivamente húmedos lo hacen muy rápidamente. Algunos compuestos, como el DDT, se degradan mejor en un medio reductor.

La mayoría de organohalogenados, como ocurre con el tricloroetileno y el cloroformo, son más densos que el agua, y tienden a hundirse a las zonas profundas de baja permeabilidad.

4. PLAGUICIDAS

Los plaguicidas son "sustancias o ingredientes activos, así como las formulaciones o preparados que contienen uno o varios de ellos, destinados a cualquiera de los fines siguientes:

- * *Combatir los agentes nocivos para los vegetales y productos vegetales o prevenir su acción.*
- * *Favorecer o regular la producción vegetal, con excepción de los nutrientes y los destinados a la enmienda del suelo.*
- * *Conservar los productos vegetales, incluida la protección de la madera.*
- * *Destruir los vegetales indeseables.*
- * *Destruir parte de los vegetales o prevenir un crecimiento indeseado de los mismos.*
- * *Hacer inofensivos, destruir o prevenir la acción de otros organismos nocivos o indeseables distintos de los que atacan a los vegetales*.*

El empleo sistémico de plaguicidas, principalmente para prevenir la acción de parásitos agrícolas, ha supuesto una gran mejora en la calidad de vida de los pueblos. No obstante, a los espectaculares resultados que se consiguieron al comienzo de su empleo de forma intensiva siguieron otros problemas, al observarse que la aplicación masiva e indiscriminada de estos productos tenía consecuencias sobre la salud humana, el medio ambiente e incluso sobre la efectividad del producto.

IMPACTO SOBRE LOS ECOSISTEMAS

El plaguicida ideal debería ser selectivo sobre la plaga que controla. Pero no es así, y los productos utilizados afectan no sólo a grupos relacionados con las plagas, sino a otras especies diferentes, provocando en el sistema natural desajustes de consecuencias imprevisibles.

Los principales efectos conocidos son:

- a) La acumulación ascendente en la cadena trófica, que provoca en los elementos cúspide efectos nocivos, principalmente en su capacidad reproductiva, como es el caso de muchas aves de presa cuyas poblaciones se han reducido por efecto de la acumulación de DDT, Aldrín, Dieldrín.

- b) La afección a los predadores naturales de las plagas, con lo que desaparece el control natural preexistente, y otros seres que antes no constituyan plagas pueden llegar a serlo al desaparecer sus predadores.
- c) Los polinizadores se ven afectados, comprometiendo con ello la reproducción de gran variedad de plantas que necesitan de su concurso para reproducirse.
- d) No se conoce con precisión el efecto de los plaguicidas sobre los microorganismos del suelo. Muchas bacterias son capaces de metabolizar y degradar los plaguicidas. Sin embargo se tienen noticias de una disminución de los procesos de nitrificación y descomposición de la celulosa, así como de tasas más lentas de descomposición del mantillo.
- e) Los herbicidas se emplean en tierras agrícolas y no agrícolas, incluso en vías acuáticas, caminos y bosques. El uso creciente de los herbicidas, con objeto de lograr el control de malezas, provoca una reducción muy grande de las poblaciones de malas hierbas y de la fauna silvestre que de ellas depende. La mortalidad y putrefacción de la vegetación en el agua altera la concentración del oxígeno en disolución, el contenido en nutrientes y otros parámetros químicos del agua y del sustrato, afectando a la comunidad animal.

IMPACTO SOBRE EL HOMBRE

La salud humana puede verse afectada por los plaguicidas en dos aspectos diferentes. Por un lado la toxicidad derivada de una prolongada exposición en dosis muy bajas a uno o varios de estos productos, provocada generalmente por la ingestión de alimentos que los contienen. Por otro lado la toxicidad aguda causada accidentalmente en su manipulación o aplicación.

Los mecanismos de afección en la salud humana son variables. Generalmente actúan disolviéndose en la membrana lipídica que rodea a las fibras nerviosas, interfiriendo en el transporte de iones a su través, modificando la acción de enzimas metabólicos, etc. Algunos productos tienen acción cancerígena sobre los humanos; son sustancias bastante lipófilas que se depositan principalmente en el tejido graso y luego en hígado, músculos, bazo y sangre.

Los conocimientos que se tienen sobre la toxicidad aguda o la crónica son muy diferentes. La crónica es mucho más difícil de estudiar pues suele afectar a grupos heterogéneos de población, no existe certeza sobre las dosis ingeridas, existen muchos factores difíciles de controlar (ingestión de una o varias sustancias, durante cuánto tiempo, en qué orden, etc.) además los efectos aparecen a largo

plazo y muchas veces su inespecificidad hace que se confundan con otros problemas o enfermedades de los afectados.

Los problemas derivados de toxicidad aguda son más concretos, se conoce con mejor precisión el o los productos implicados, los efectos son inmediatos o casi y la sintomatología es mucho más específica.

Con todo, es la toxicidad crónica y los efectos desconocidos que de ella pueden derivarse (infertilidad, carcinogénesis, mutagénesis,...) la que más preocupa, en cuanto que los casos de intoxicación derivados de accidentes podrían evitarse en gran medida, respetando las normas de seguridad para la fabricación, transporte, almacenamiento y aplicación de plaguicidas, así como para la eliminación de envases.

4.1. Clasificación de los plaguicidas

Los plaguicidas pueden clasificarse según muy diversos criterios. Las más frecuentes son: uso, grado de peligrosidad, capacidad de producir otros efectos, plaga que combaten, composición química.

Según esta última, se diferencian:

- *plaguicidas inorgánicos*
- *extractos vegetales*
- *organoclorados*
- *organofosforados*
- *carbamatos*
- *organomercuriales*
- *derivados del fenol*
- *ácidos orgánicos*
- *derivados de la urea*
- *derivados de la amida*
- *otros*

Se puede observar que la mayoría son compuestos orgánicos, muy diferentes entre sí, y por tanto con un comportamiento específico.

Actualmente existen más de 200 principios activos de uso común, habiéndose obtenido más de 4000 plaguicidas diferentes a partir de ellos. Muchos de los productos existentes en el mercado con nombres comerciales consisten en mezclas de diversas formulaciones de las materias activas.

4.2. Movimiento de los plaguicidas en el suelo y agua subterránea

El movimiento de los plaguicidas en el suelo hacia las aguas subterráneas viene condicionado por las características de los productos y está estrechamente ligado con las propiedades del medio en que se encuentran.

En general y debido a que los plaguicidas se aplican de una manera difusa, su paso a las aguas se realiza con una dilución importante, dando concentraciones finales bajas, salvo en el caso de vertidos, aplicaciones directas en el agua, y en algunos casos, por efectos acumulativos de la concentración de los productos o gran vulnerabilidad de los acuíferos.

La inactivación de un plaguicida puede ser rápida o lenta, dependiendo de los siguientes factores:

- * *Naturaleza del plaguicida*
- * *Naturaleza del suelo*
- * *Climatología*
- * *Labores agrícolas*

Un plaguicida se vuelve inactivo cuando los productos resultantes de las transformaciones que puede sufrir, según el entorno en que se encuentre, son inocuos desde el punto de vista medioambiental y para la salud humana.

Dado que la mayor parte de los plaguicidas utilizados son productos orgánicos, todo lo mencionado hasta aquí en cuanto a las características de éstos (solubilidad, sorción, etc.), es aplicable a la mayoría de ellos. En este apartado se hace referencia a las *características del suelo que van a afectar al movimiento de los plaguicidas*, y que sirven de ejemplo para aquellos.

La figura 4.1 representa los procesos que van a afectar a los plaguicidas una vez que han sido aplicados y se encuentran en los cultivos y suelo.

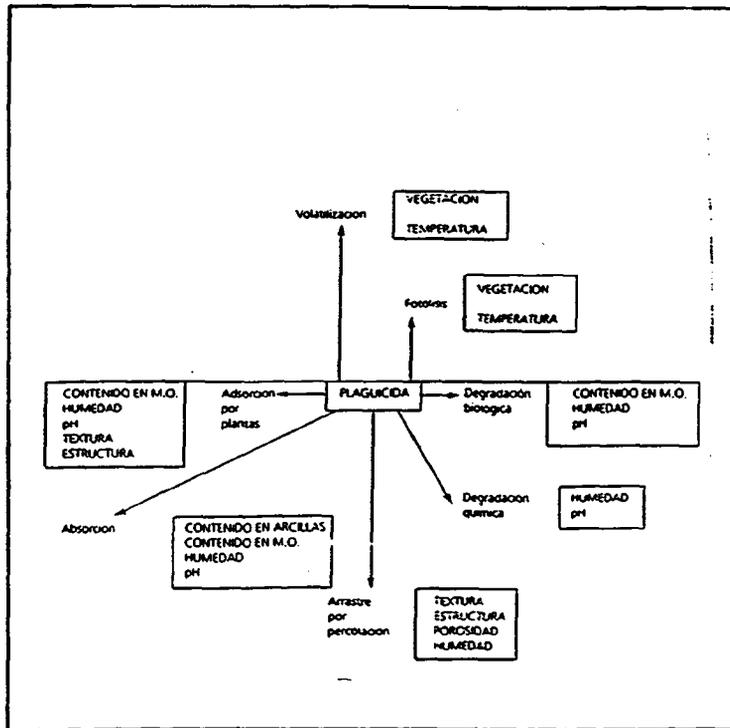


Figura 4.1. Procesos que afectan al transporte de plaguicidas

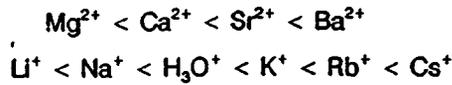
4.2.1. Contenido en arcillas

La presencia en el suelo de minerales arcillosos afecta al transporte de los plaguicidas, dada la alta capacidad de adsorción que presentan, especialmente de carácter químico.

La estructura de las arcillas consiste en una alternancia de capas tetraédricas, formadas por anillos hexagonales de tetraedros de SiO_4 , y capas octaédricas constituidas por láminas de cationes unidas a grupos OH. La sustitución en esas capas de Si^{4+} por Al^{3+} y de Al^{3+} por Mg^{2+} produce una deficiencia en cargas positivas que tiende a ser compensada por adsorción química de cationes (capacidad de intercambio iónico), mayor o menor según las sustituciones realizadas.

Así, en la montmorillonita se producen pocas sustituciones de Si^{4+} por Al^{3+} en las capas tetraédricas, pero son numerosas las de Al^{3+} por Mg^{2+} en las capas octaédricas, lo que le proporciona una capacidad de intercambio iónico alta (80 a 140 meq/100 g). En la caolinita la sustitución de SiO_4 por Al^{3+} es pequeña, por lo que su capacidad de intercambio iónico es baja (1 a 10 meq/100 g), mientras que la illita se encuentra en una posición intermedia entre ambas arcillas.

La adsorción depende del radio y carga de los iones a adsorber; es mayor en los iones trivalentes que en los divalentes y en éstos que en los monovalentes. A su vez, este fenómeno no es semejante en iones de igual carga



adsorción decreciente

En cuanto a la adsorción física, dada la gran superficie de las arcillas, es especialmente importante en el caso de la montmorillonita, que posee una superficie específica muy elevada y se caracteriza por un bajo calor de adsorción y enlace débil.

El efecto catalítico y/o el de descomposición de los plaguicidas por las arcillas es de gran importancia para caracterizar el comportamiento de éstos en subsuelo. La figura 4.2 muestra la persistencia del Paratión en diferentes medios durante un período de incubación de 30 días a temperatura ambiente.

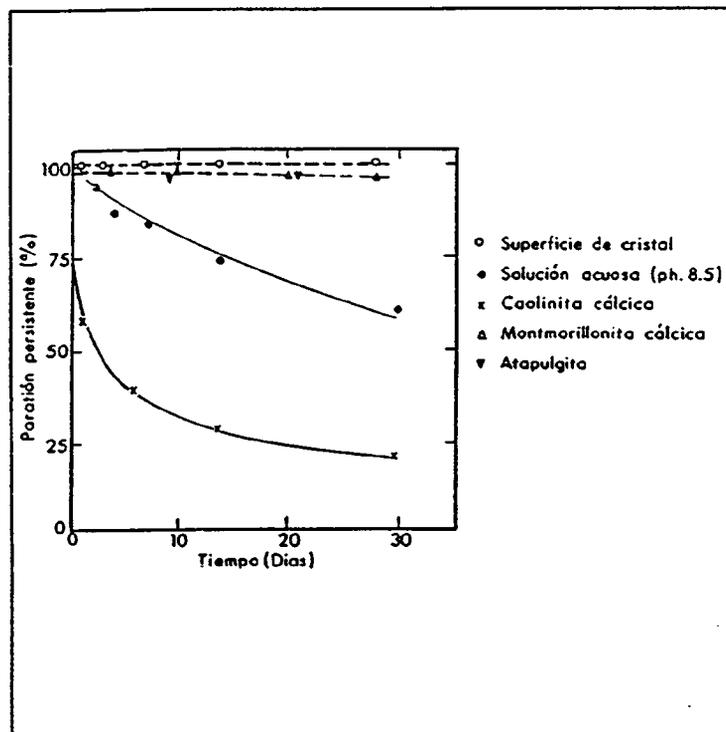


Figura 4.2. Persistencia del Paratión en diferentes condiciones.
(Gerstl, 1978)

En el caso del Paratión y la caolinita, la cinética de degradación ocurre en dos etapas, una primera muy rápida y otra segunda más lenta y continua (Fig. 4.3)

El fenómeno de desorción de los plaguicidas adsorbidos superficialmente por las arcillas tiene también una gran importancia en su movimiento en el subsuelo. También llamado efecto liberador, no puede explicarse por la saturación o el reemplazamiento catiónico de las arcillas, sino por las propiedades del plaguicida y el tipo de arcilla.

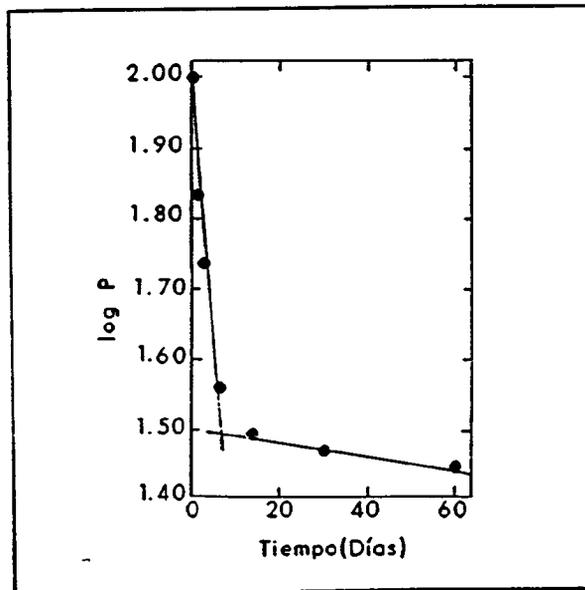


Figura 4.3. Cinética de degradación del Paratión en la caolinita. (Saltzman, 1974)

La tabla 4.2. muestra los porcentajes de liberación de varios plaguicidas organofosforados liberados del estado de adsorción, en un flujo continuo de agua, durante un período de 24 horas.

ARCILLA	CATIONES SATURADORES	% LIBERADO TRAS 24 HORAS		
		Paratión	Diacinón	DDVP
Montmorillonita	Na	4.3	2.1	12
	Ca	9.5		38
Caolinita	Na	6.3	22.5	95
	Ca	5.8	31	75

Tabla 4.1. Liberación de plaguicidas organofosforados de las arcillas

4.2.2. Contenido en materia orgánica

La presencia de materia orgánica en el suelo actúa en dos sentidos sobre la cantidad y movimiento de plaguicidas. Por una parte es una fuente de energía para los microorganismos y éstos son unos de los principales responsables de la degradación de los plaguicidas, por lo que al incrementarse aquella, aumenta la bioactividad y consecuentemente, la degradación de éstos. Por otra, la adsorción se ve incrementada con el contenido en materia orgánica.

La capacidad de adsorción es aproximadamente de 300 meq/100 g con los ácidos fúlvicos y de 600 meq/100 g para los húmicos.

La distribución de la materia orgánica en el perfil del suelo afecta a la adsorción de los plaguicidas. Así, en los suelos no agrícolas se concentra en la parte superficial, puesto que procede de la descomposición de las partes muertas de las plantas. En los suelos agrícolas, la materia orgánica se distribuye en todo el espesor del suelo.

Sin embargo, a pesar de la gran adsorción que los plaguicidas sufren en presencia de materia orgánica, existen evidencias de que algunos residuos son liberados cuando se produce la degradación microbiana del humus.

La figura 4.4 representa el efecto de adsorción de la Atracina para diferentes contenidos en materia orgánica, en un suelo con una densidad de 0.8 g/cm³ y una permeabilidad de 1 cm/día.

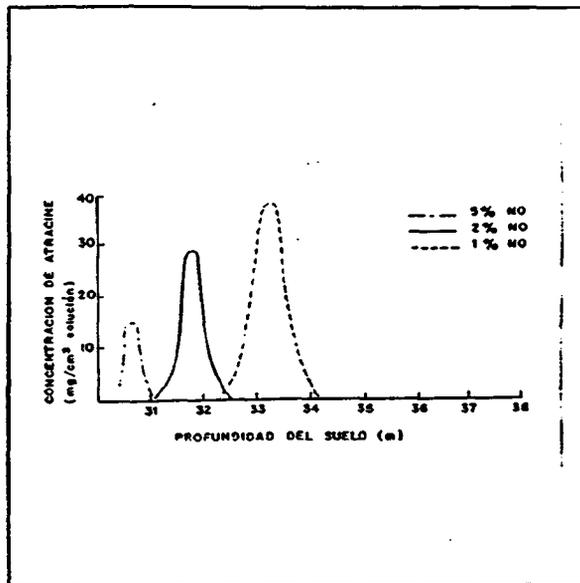


Figura 4.4. Influencia de la materia orgánica en la adsorción de la Atrazina (Helling, 1986)

4.2.3. Textura, estructura y porosidad del suelo

La textura de un suelo refleja el tamaño de los clastos que lo componen. Suele cuantificarse en función del tanto por ciento de arena, limo y arcilla que contiene. La percolación de plaguicidas está fuertemente influenciada por el tamaño de clastos, aumentando con éste, por lo que será mayor en las arenas que en los limos y arcillas.

La estructura es la forma en que se agrupan los clastos que componen el suelo para formar unidades más o menos complejas denominadas agregados. La estructura influye en la aireación y permeabilidad del suelo.

La porosidad es la relación entre el volumen de huecos respecto al volumen total del sedimento. La porosidad eficaz (cantidad de poros interconectados a través de los cuales puede pasar un fluido) tiene una gran importancia en el movimiento de plaguicidas, que será más rápido a través de suelos con porosidad eficaz elevada. La permeabilidad está estrechamente ligada a la porosidad eficaz.

La existencia de heterogeneidades en el subsuelo puede producir movimientos laterales de los plaguicidas, que deben ser considerados para analizar el área que podrían alcanzar éstos, como se indica en la figura 4.5.

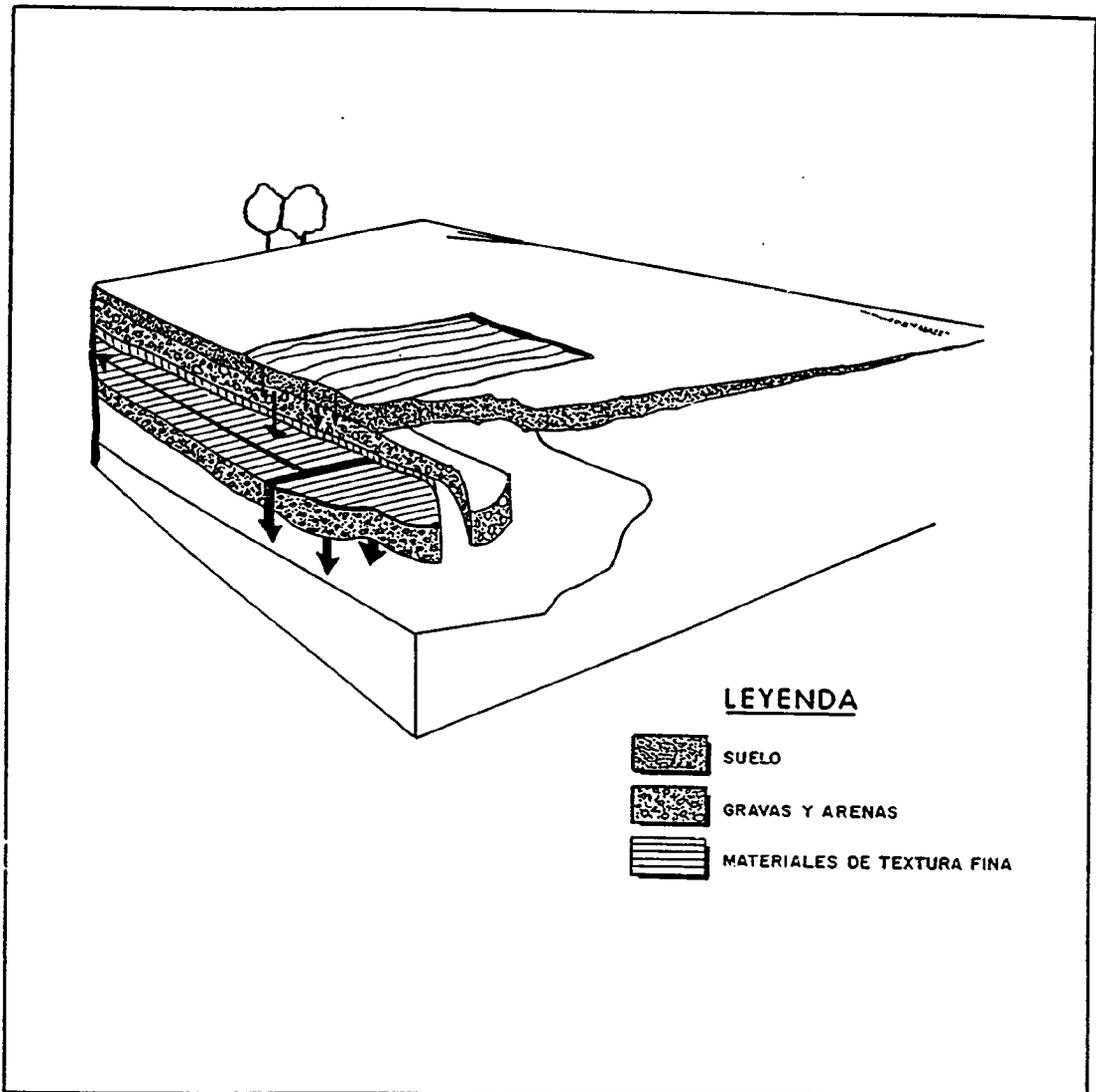


Figura 4.5. Influencia de las heterogeneidades del suelo en el movimiento de fluidos. (Helling, 1986)

4.2.4. pH

La influencia que el pH tiene en la adsorción de los plaguicidas depende de la naturaleza de los compuestos y del tipo de enlaces involucrados en el proceso de adsorción; así, por ejemplo, los enlaces hidrófobos dependen fuertemente del pH, el enlace por puente de hidrógeno está limitado al medio ácido.

Las prácticas agrícolas, como la aplicación de fertilizantes, modifican el pH natural del suelo, especialmente en superficie. La adición de nitrógeno amoniacal como fertilizante produce una pérdida de calcio y magnesio de la superficie del suelo y un incremento en la cantidad intercambiable de estos

cationes, lo que produce una importante disminución en el pH del mismo.

La figura 4.6. presenta un ejemplo de la afección al movimiento de plaguicidas (Simazina y Terbacil) cuando varía el Ph. se observa también que la influencia del Ph disminuye al aumentar las entradas de agua.

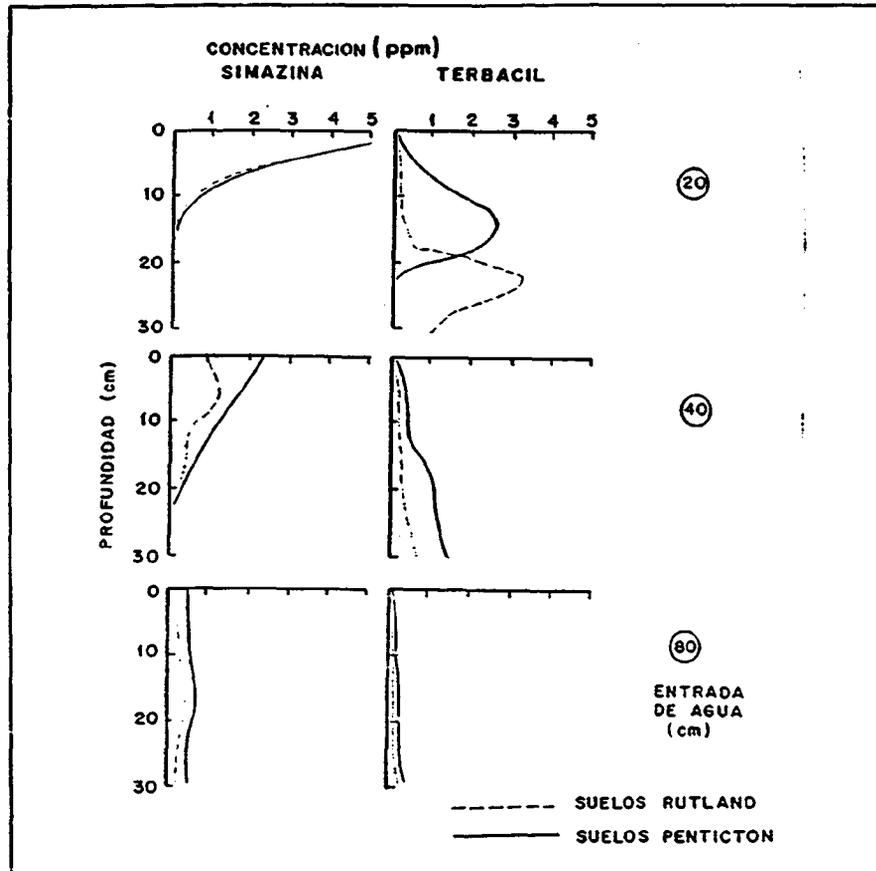


Figura 4.6. Movilidad de Simazina y Terbacil en diferentes suelos y entradas de agua. (Helling, 1986)

4.2.5. Persistencia

La persistencia de un plaguicida en el suelo es el tiempo que se requiere para que su concentración se reduzca a la mitad; se le denomina también "vida media en el suelo".

La resistencia de los plaguicidas a la degradación es función de la estructura molecular. En general, los más resistentes son los organoclorados y entre ellos los fenilbencenos altamente sustituidos;

los plaguicidas menos resistentes son los carbamatos. La tabla 4.2. muestra la persistencia de varios grupos plaguicidas.

La estabilidad en el suelo o persistencia depende de varios factores, entre los que destacan el tipo de preparado, modo de aplicación, condiciones climática, evaporación, cultivo y procesos de descomposición química (hidrólisis y fotólisis) y bacteriana. Cuando un plaguicida resiste todos estos procesos y además no se evapora, será muy persistente, con una vida media muy larga y gran potencial contaminante. En general, los plaguicidas con vidas medias superiores a 2-3 semanas deben ser considerados como de alto poder contaminante.

CLASE	ACCION	PERSISTENCIA	PROCESO DE DEGRADACION
Organoclorados	Insecticidas	2 - 5 años	Deshidrohalogenación o epoxidación
Ureas	Herbicidas	4 - 10 meses	Desalquilación
Ac. benzoicos	Herbicidas	3 - 12 meses	Deshalogenación o descarboxilación
Amidas	Herbicidas	2 - 10 meses	Desalquilación
Carbamatos	Herbicidas Fungicidas Insecticidas	2 - 8 semanas	Hidrólisis de ésteres
Ac. alifáticos	Herbicidas	3 - 10 semanas	Deshalogenación
Organofosforados	Insecticidas	7 - 8 semanas	Hidrólisis de ésteres

Tabla 4.2. Persistencia de varios tipos de plaguicidas

4.2.6. Condiciones climatológicas y ambientales

El grado y extensión en que un plaguicida puede infiltrarse a través del suelo depende en gran medida de factores climáticos externos, como son: temperatura ambiente, régimen de lluvias y de vientos.

La lluvia puede actuar eliminando el plaguicida del lugar donde fue aplicado en base a fenómenos de escorrentía superficial. El transporte de plaguicidas debido a la escorrentía superficial es función del tiempo transcurrido desde su aplicación hasta las lluvias. También depende de la naturaleza

y persistencia del producto, características hidrológicas, tipo de suelo y vegetación de la zona, método y forma de aplicación del compuesto.

Hay varios factores que influyen en el hecho de que el plaguicida sea eliminado por escorrentía superficial o se infiltre en el subsuelo. En primer lugar, no todo el compuesto está disponible para moverse, dependiendo ello del modo de aplicación del producto (polvo humedecible, solución acuosa, etc.) y de su solubilidad. En segundo lugar procesos intermedios como la persistencia en el sistema suelo-agua, la interacción con partículas minerales y orgánicas del suelo (sorción) y la asimilación por las plantas, influyen significativamente en la cantidad de plaguicida que queda disponible para el transporte.

La temperatura elevada provoca una mayor tasa de volatilización, además de incrementar la actividad bacteriana y con ello la inactivación del producto.

Al igual que la lluvia, el riego incrementa el grado de lixiviación. La velocidad y el régimen del viento también actúan favoreciendo las pérdidas de plaguicida por volatilización, aumentando su dispersión en el medio ambiente.

5. BIBLIOGRAFIA

- * ACS SYMPOSIUM SERIES (1986). Evaluation of pesticides in groundwater. Series 315, Washington, DC.
- * CANTER, L.W. (1986). Environmental impacts of agricultural production activities. Lewis Publishers, Inc., Michigan, USA.
- * INSTITUTO TECNOLÓGICO GEOMINERO DE ESPAÑA (1988). Estudio de la influencia de los pesticidas en la calidad de las aguas subterráneas. Informe.
- * INSTITUTO TECNOLÓGICO GEOMINERO DE ESPAÑA (1990). Estudio de la contaminación por pesticidas de las aguas subterráneas en España. Informe.
- * INSTITUTO TECNOLÓGICO GEOMINERO DE ESPAÑA (1992). Las aguas subterráneas y los plaguicidas. Colección Informes Aguas Subterráneas.
- * KARICKHOFF, S.W. (1979). Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. Water resources, n. 13.
- * KARICKHOFF, S.W. (1984). Organic pollutant sorption in aquatic systems. Journal Hydraulic Eng. n. 110.
- * KLECKA, G.M. (1990). Natural bioremediation of organic contaminants on groundwater: Cliffs-Dow Superfund Site. Groundwater Journal, vol. 28, n. 4. July-August.
- * PEREZ GARCIA, M^a.M. (1987). Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP). contaminantes ambientales cancerígenos. Rev. Química e Industria. n. 6, Junio.
- * PETTYJOHN, W.A. et al. (1983). Organic compounds and groundwater pollution. Groundwater Monitoring Review, vol. 3, n. 4. Fall 1983.
- * VRBA, J. ROMIJN, E. (1986). Impact of agricultural activities on groundwater. International Association of Hydrogeologists. Hannover. Heise, vol. 5.

Contaminación de sedimentos

Antonio Callaba de Roa
M. José Pellicer Bautista

La importancia de los elementos traza en sedimentos

En los sedimentos se puede diferenciar una doble adscripción para la concentración de elementos traza. Por una parte existe una concentración de origen natural que constituiría el fondo geoquímico natural de un elemento y, por otro lado, cierta cantidad ligada a un factor que genéricamente se podría denominar antrópico. Esta última fracción ha sido objeto de atención preferente durante los últimos 20 años pues si bien sus valores en lugares geográficamente alejados de núcleos urbanos o industriales de importancia no son excesivamente altos no ocurre lo mismo en las costas y riveras de ríos de países o regiones con un mayor grado de desarrollo industrial donde tales valores pueden alcanzar niveles muy superiores a los naturales. En efecto, como han señalado numerosos autores, las concentraciones de elementos traza de origen antrópico pueden experimentar considerables enriquecimientos en el caso del Pb, Hg, Cd, Zn y Cu. Como quiera que muchos de estos elementos pueden incorporarse a los tejidos vivos y poseen un carácter potencialmente tóxico, está perfectamente justificada la adjetivación de contaminantes con que se les califica.

El interés en el estudio de los elementos traza en sedimentos presenta múltiples facetas de las que tres, al menos, merecen ser destacadas:

1. Desde un punto de vista estrictamente metodológico, ha sido necesario realizar un considerable esfuerzo para desarrollar técnicas de preparación y análisis que permitan diferenciar las formas de especiación de los contaminantes. En este sentido, son numerosísimas las referencias bibliográficas que se podrían mencionar aunque por su importancia debe ser destacado el trabajo de Tessier et al.
2. Desde una perspectiva medioambiental conviene recordar la gran cantidad de formas de vida que alberga los medios acuáticos tanto continentales como marinos, especialmente la plataforma continental en este último caso, tanto en términos cuantitativos (productividad biológica) como cualitativos (biodiversidad), todas ellas ligadas entre sí

por relaciones de dependencia trófica, así como los efectos nocivos que los contaminantes pueden ejercer en el estado de salubridad ambiental de los ecosistemas. Desgraciadamente existen abundantes ejemplos de como estos efectos perniciosos llevados al extremo pueden desembocar en auténticas catastrofes (p.e. envenenamientos masivos por Mercurio en la bahía de Minamata (Japón)

3. Por último, cabe considerar las implicaciones socio-económicas que se derivan de la contaminación de los sedimentos , dado que en las regiones costeras una buena parte de las actividades económicas e industriales gravitan alrededor de la pesca y otros aprovechamientos marinos. Es lógico suponer que la buena marcha de estas actividades pasará en gran medida por la calidad ambiental del medio marino. Adicionalmente, en el caso de los sedimentos continentales, habría que considerar la merma en la calidad de aguas de consumo.

Los elementos traza en los ciclos biogeoquímicos

En la parte externa del planeta se reconocen cuatro secciones o esferas que están en contacto entre sí: Atmósfera, Litosfera, Hidrosfera y Biosfera. Las masas que suponen cada una de ellas, tanto en términos absolutos como relativos, se presentan resumidas en la tabla I.

Sections of the earth	Mass x 10 ¹² Tonnes	% of spheres
Biosphere (including water)	8	3.1 x 10 ⁻⁶
Hydrosphere		
Freshwater (liquid)	126	4.9 x 10 ⁻⁴
Ice	30,000	0.12
Oceans	1,420,000	5.57
Salts in oceans	49,000	0.19
Atmosphere	5140	2.0 x 10 ⁻²
Crust (down to 17 km)	24,000,000	94.1
Total earth	6,000,000,000	

TABLA I

Estas esferas están relacionadas entre sí de manera que entre las mismas se establecen transferencias de masa y energía. Las transferencias de elementos químicos entre unas secciones y otras constituyen los denominados ciclos biogeoquímicos de los elementos.

Los ciclos de elementos mayores quedaron razonablemente bien establecidos en la década de los años setenta a raíz de la puesta en marcha del proyecto SCOPE. En el caso de los elementos traza, cuyos ciclos aún no siendo completamente independientes de los correspondientes a los elementos mayores pueden ser considerados por separado, la información disponible es de carácter más fragmentario. A pesar de que cada uno de los elementos traza presente peculiaridades específicas es posible, como se reconoce en la bibliografía, considerar características comunes para los mismos. En la figura 1 se presenta, a modo de ejemplo, el ciclo biogeoquímico del Plomo con indicación de concentraciones medias, volúmenes de masa transferidos, reservas¹ y especies dominantes.

¹ El término reserva se usa en este contexto para designar el concepto inglés de "pool" de amplio uso en la terminología geoquímica y difícil traducción al español

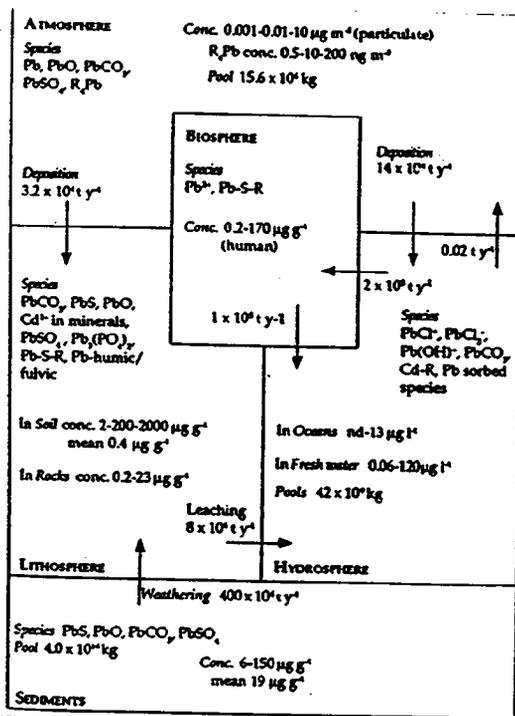


FIGURA 1

Una consideración adicional a hacer sobre los ciclos biogeoquímicos de los traza se refiere a los tiempos de residencia en cada una de las secciones. El tiempo de residencia en una sección se define como:

$$t = \frac{m}{dm/dt}$$

donde m es la masa del elemento en la reserva y dm/dt es la relación de entradas/salidas del elemento en la reserva.

Experimentalmente, por técnicas de geocronología, se han podido determinar los tiempos de reserva para algunos elementos traza. En la tabla II se muestran los resultados obtenidos.

Elements	Atmosphere (days)	Hydrosphere Oceans* (10 ³ yrs.)	Lakes (days)	Lithosphere ^b Soil (yrs.)	Biosphere Humans (days)
As	Short lived volatile	550-930 ^d	415	2000	8-18 ^c , 360 ^c
Sb		40-210			160-230, 200
Se					<2500
Hg	11-40-90	12-40	340	920	870, 2200
Cd	7	60-250	360-720	280	330-780, 500
Bi	24-30 5 nm - 20 µm				
In		0.29-0.85	25	400-3000	270-370, 2700
Pb		100			
Te					
Tl					

TABLA II

A la vista de lo expuesto queda en evidencia que los sedimentos actúan como acumuladores de elementos traza dado el carácter claramente receptor de estos para la Hidrosfera y los largos tiempos de residencia que los mismos presentan.

Aportes de elementos traza al medio marino

Las aguas que, de un modo u otro (precipitación, escorrentía, aguas fluviales..), van a alimentar las cuencas oceánicas son portadoras de elementos traza cuyo destino final es, en gran medida, acumularse en los sedimentos marinos. Ante este hecho cabe hacerse algunas preguntas: ¿En que proporción se le puede asignar a un elemento un origen atmosférico o terrestre?, ¿Que incidencia tiene el factor antrópico en el volumen de elementos traza que llegan a la Hidrosfera?, ¿En que estado de agregación llegan los elementos traza al medio marino?. Estas preguntas están aún lejos de ser completamente respondidas, no obstante en los últimos se ha hecho un esfuerzo tratando de arrojar claridad en el tema.

Respecto a la primera pregunta, existe la creencia de que la mayor proporción de elementos traza es aportada al medio marino por vía atmosférica. En apoyo de esta idea se podrían citar el trabajo de Buat y Menard. En este trabajo se determinaron experimentalmente los flujos de distintos elementos traza en distintas cuencas oceánicas. Asimismo se calculó la relación entre el volumen de aquellos de origen atmosférico y los de origen fluvial (sensu lato). Los resultados obtenidos se recogen en la tabla III.

Element	Sth Atlantic Bight		North Sea		W Mediteranean	
	Flux*	Ratio**	Flux	Ratio	Flux	Ratio
As	45	2.1	280	1.7	54	
Se			22	1.1	48	
Cd	9	2.7	43		13	
Sb			58		48	
Hg	24	2.2		2.1	5	0.8
Pb	660	9.5	2650	6.8	1050	6.2

TABLA III

De acuerdo con los datos expuestos en esta tabla aquellos elementos que presenten relaciones mayores que la unidad tendrán un origen predominantemente atmosférico siendo el caracter del mismo más acentuado cuanto mayor sea tal relación. Una observación que resulta pertinente hacer es que en este trabajo tan solo se determinaron las especies disueltas de Plomo en los aportes de origen terrestre y, como veremos más adelante, tan solo una pequeña parte del volumen de elementos traza de aporte

fluvial lo hace en forma disuelta.

En referencia a la segunda pregunta, es evidente que no resulta exagerado hablar de un factor antrópico que se hace más patente desde el comienzo de la revolución industrial. En efecto, se ha podido comprobar en sedimentos y testigos de hielo debidamente datados que existe un aumento en las concentraciones de elementos traza cuyo origen se asocia a emisiones relacionadas con actividades industriales. El hecho de que este fenómeno haya sido observado en puntos del planeta muy alejados entre sí y, a su vez, muy distantes de núcleos de actividad industrial de importancia, sugiere que el problema de la contaminación por elementos traza ha pasado de tener un carácter local o regional a presentarse a escala global. En la tabla IV se presentan las concentraciones de Plomo en testigos de hielo tomados en Groenlandia y la Antártida, se presentan también los respectivos factores de enriquecimiento tomando como valor unidad el fondo natural de dicho elemento.

Greenland			Antartica		
Date	Lead levels µg kg ⁻¹	Enrichment Factor	Date	Lead levels µg kg ⁻¹	Enrichment Factor
Natural	0.0001	-	Natural	0.00003	-
800 BC	0.001	~10	19 th C	0.002	~70
1753 AD	0.011	~100	> 1916	0.01	~330
1815	0.033	~330			
1933	0.066	~660			
1965	0.2	~2000			

TABLA IV

Sobre el estado de agregación en que los elementos traza llegan a la Hidrosfera se ha concluido que cuando su origen es atmosférico prácticamente en su totalidad lo hace en forma particulada y en muy alta proporción si su origen es terrestre. Existen abundantes referencias bibliográficas que avalan tal conclusión. En la tabla V se hacen estimaciones de volúmenes de entrada de algunos en aguas marinas tanto en forma disuelta como particulada.

Gross fluvial fluxes of some dissolved and particulate trace elements to the ocean margins (units, 10¹² g yr⁻¹)

Element	Dissolved gross flux		Particulate gross flux	
	1	2	3	4
Al	1.9	-	1460	1500
Fe	1.5	0.16-2.2	745	730
Mn	0.31	0.25-0.63	16	17
Ni	0.019	0.011-0.057	1.4	1.5
Co	0.0075	0.0026-0.0065	0.31	0.32
Cr	0.037	-	1.55	-
V	0.037	-	2.6	-
Cu	0.056	0.061-0.088	1.55	1.6
Pb	0.0037	-	1.55	-
Zn	0.015	-	3.9	5.4
Cd	0.0015	0.0028-0.0043	0.016	0.026-0.03

TABLA V

Los procesos de estuario

A pesar de que cuantitativamente la principal vía de aporte de elementos traza a las cuencas marinas es atmosférica las entradas de origen terrestre han sido estudiadas con mayor detalle tal vez en la creencia de que esta vía pudiera ser más fácilmente controlable. Es por esta razón por lo que se trata este punto con una extensión algo mayor.

Los estuarios pueden entenderse en sentido amplio como las áreas geográficas en que se da la interfase terrestre-marino y donde se produce la mezcla de aguas propias de ambos medios. Son sistemas formados por tres componentes: aguas continentales, aguas marinas y sedimentos (Figura 2).

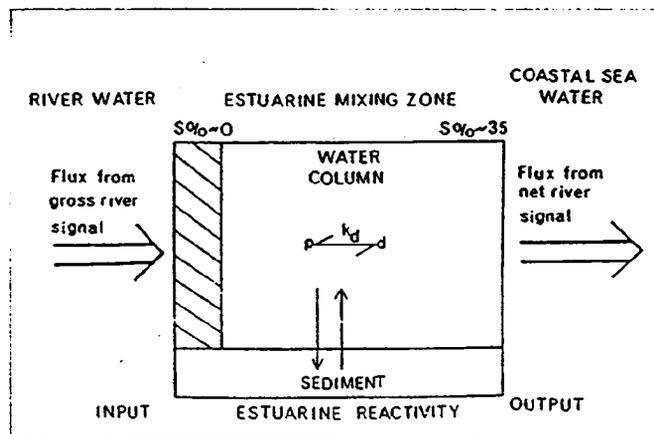


Figura 2

Las aguas continentales, cargadas de materiales disueltos y en suspensión, van a experimentar durante la mezcla, y antes de entrar en el dominio netamente marino, importantes modificaciones. Al llegar a la zona de mezcla los materiales acreados en disolución pueden experimentar procesos de naturaleza puramente física (dilución o concentración) en los que no se ve implicado el componente sedimentario; los elementos que así se comportan se definen como de comportamiento conservativo. Del mismo modo, algunos elementos que llegan al estuario se ven afectados por procesos de naturaleza geoquímica con intervención del componente sedimentario que actúa ora retirando ora adicionando de al volumen de agua mezclado concentraciones de estos: los elementos que así se comportan durante la mezcla se definen como de carácter no conservativo.

fluvial lo hace en forma disuelta.

En referencia a la segunda pregunta, es evidente que no resulta exagerado hablar de un factor antrópico que se hace más patente desde el comienzo de la revolución industrial. En efecto, se ha podido comprobar en sedimentos y testigos de hielo debidamente datados que existe un aumento en las concentraciones de elementos traza cuyo origen se asocia a emisiones relacionadas con actividades industriales. El hecho de que este fenómeno haya sido observado en puntos del planeta muy alejados entre sí y, a su vez, muy distantes de núcleos de actividad industrial de importancia, sugiere que el problema de la contaminación por elementos traza ha pasado de tener un carácter local o regional a presentarse a escala global. En la tabla IV se presentan las concentraciones de Plomo en testigos de hielo tomados en Groenlandia y la Antártida, se presentan también los respectivos factores de enriquecimiento tomando como valor unidad el fondo natural de dicho elemento.

Greenland			Antartica		
Date	Lead levels $\mu\text{g kg}^{-1}$	Enrichment Factor	Date	Lead levels $\mu\text{g kg}^{-1}$	Enrichment Factor
Natural	0.0001	-	Natural	0.00003	-
800 BC	0.001	~10	19 ^o C	0.002	~70
1753 AD	0.011	~100	> 1916	0.01	~330
1815	0.033	~330			
1933	0.066	~660			
1965	0.2	~2000			

TABLA IV

Sobre el estado de agregación en que los elementos traza llegan a la Hidrosfera se ha concluido que cuando su origen es atmosférico prácticamente en su totalidad lo hace en forma particulada y en muy alta proporción si su origen es terrestre. Existen abundantes referencias bibliográficas que avalan tal conclusión. En la tabla V se hacen estimaciones de volúmenes de entrada de algunos en aguas marinas tanto en forma disuelta como particulada.

Gross fluvial fluxes of some dissolved and particulate trace elements to the ocean margins (units, 10^{12} g yr⁻¹)

Element	Dissolved gross flux		Particulate gross flux	
	1	2	3	4
Al	1.9	-	1460	1500
Fe	1.5	0.16-1.2	745	730
Mn	0.31	0.25-0.63	16	17
Ni	0.019	0.011-0.057	1.4	1.5
Co	0.0075	0.0026-0.0065	0.31	0.32
Cr	0.037	-	1.55	-
V	0.037	-	2.6	-
C	0.056	0.061-0.098	1.55	1.5
Pb	0.0037	-	1.55	-
Zn	0.015	-	3.9	5.4
Cd	0.0015	0.0028-0.0043	0.016	0.024-0.03

TABLA V

Los procesos de estuario

A pesar de que cuantitativamente la principal vía de aporte de elementos traza a las cuencas marinas es atmosférica las entradas de origen terrestre han sido estudiadas con mayor detalle tal vez en la creencia de que esta vía pudiera ser más fácilmente controlable. Es por esta razón por lo que se trata este punto con una extensión algo mayor.

Los estuarios pueden entenderse en sentido amplio como las áreas geográficas en que se da la interfase terrestre-marino y donde se produce la mezcla de aguas propias de ambos medios. Son sistemas formados por tres componentes: aguas continentales, aguas marinas y sedimentos (Figura 2).

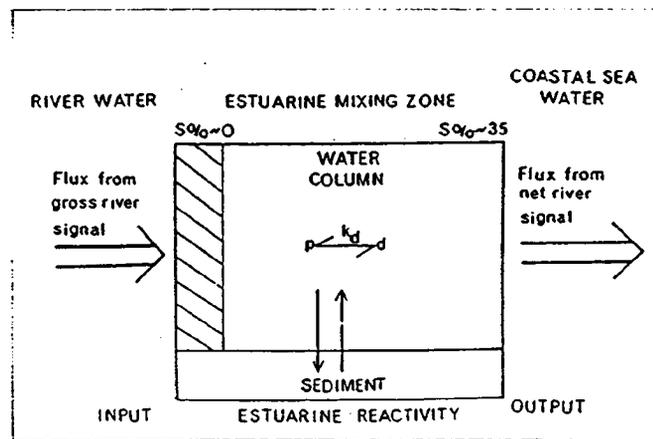


Figura 2

Las aguas continentales, cargadas de materiales disueltos y en suspensión, van a experimentar durante la mezcla, y antes de entrar en el dominio netamente marino, importantes modificaciones. Al llegar a la zona de mezcla los materiales acarreos en disolución pueden experimentar procesos de naturaleza puramente física (dilución o concentración) en los que no se ve implicado el componente sedimentario; los elementos que así se comportan se definen como de comportamiento conservativo. Del mismo modo, algunos elementos que llegan al estuario se ven afectados por procesos de naturaleza geoquímica con intervención del componente sedimentario que actúa ora retirando ora adicionando de al volumen de agua mezclado concentraciones de estos: los elementos que así se comportan durante la mezcla se definen como de carácter no conservativo.

Como quiera que la salinidad (²) en cualquier punto del estuario está únicamente afectada por procesos físicos durante la mezcla es posible construir gráficos en que se representa la salinidad frente a la concentración en la mezcla de un elemento en distintos puntos del estuario. En la medida en que tal relación sea de caracter lineal es posible asignar a dicho elemento una caracter conservativo o no.

En la figura 3.1 se presenta un ejemplo real de este tipo de gráficos realizado en un estuario en Escocia. En este caso se determinó la concentración de Boro que, como se aprecia, va en aumento lineal hacia zonas de mar abierto; se puede concluir, por tanto, que tiene un caracter conservativo durante la mezcla. En la figura 3.2 se representa el comportamiento del Cobre en un estuario del golfo de México; se pueden observar fenómenos de adición de Cobre a la mezcla por parte de los sedimentos de fondo para valores extremos de salinidad. De acuerdo con esto, el Cobre presenta un comportamiento no conservativo.

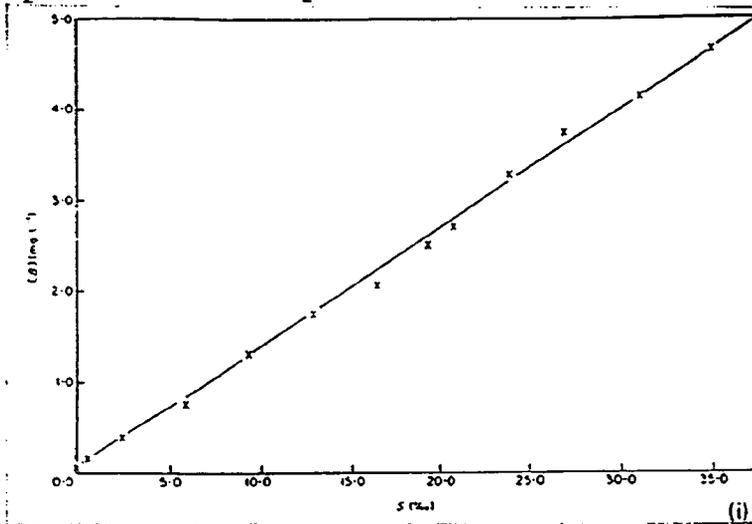


FIGURA 3.1

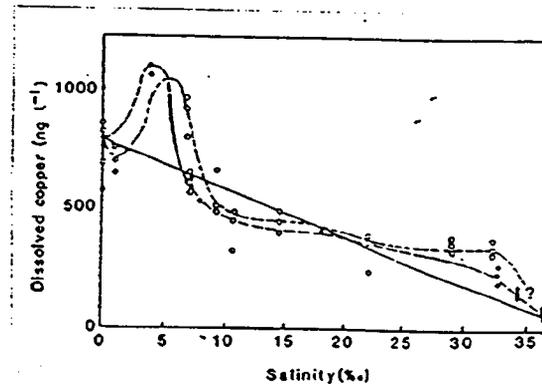


Figura 3.2

$$S_{00}^0 = [Cl^- + I^- + Br^-]_{g/kg} * 1.805 + 0.030$$

Se han desarrollado modelos matemáticos que relacionan cuantitativamente la salinidad con la concentración de un elemento. La expresión obtenida es:

$$\frac{dQ_c}{dS} = -Q_w * (S - S_v) * \frac{d^2C}{dS^2}$$

donde: S: salinidad en la superficie isosalina considerada
C: concentración del componente disuelto en la mezcla
 Q_w : flujo de agua fluvial
 Q_c : flujo del elemento disuelto en agua fluvial
 S_v : salinidad del agua fluvial

En el supuesto de que el elemento considerado tuviese un comportamiento conservativo durante la mezcla $dQ_c/dS=0$ y, por tanto, $d^2C/dS^2=0$. En el caso de que el comportamiento no sea conservativo la segunda derivada es distinta de 0 y la función que relaciona salinidad y concentración sería no lineal.

En el esquema presentado en la Figura 2 se hace referencia a la existencia de un equilibrio entre la fase disuelta y la fase particulada en la zona de mezcla de aguas. Como consecuencia del mismo los elementos traza pueden pasar de la fase disuelta a la particulada y viceversa. Este tipo de reacciones son importantes dado que gran parte del material particulado va a quedar retenido en la zona de estuario llegando tan solo a mar abierto las formas disueltas.

Los procesos descritos en la bibliografía que más activamente intervienen en este tipo de reacciones son:

1. floculación, adsorción, precipitación e incorporación biológica
2. desorción de superficies de partículas en suspensión y de sedimentos
3. reacciones de complejación y quelación con ligandos orgánicos

El segundo y tercer grupo de reacciones actúan en el sentido de facilitar el paso a formas disueltas mientras el primer grupo actúa en sentido inverso. Entre todas estas reacciones se debe reconocer la importancia de los procesos de adsorción y desorción

Como quiera que la salinidad (²) en cualquier punto del estuario está únicamente afectada por procesos físicos durante la mezcla es posible construir gráficos en que se representa la salinidad frente a la concentración en la mezcla de un elemento en distintos puntos del estuario. En la medida en que tal relación sea de caracter lineal es posible asignar a dicho elemento una caracter conservativo o no.

En la figura 3.1 se presenta un ejemplo real de este tipo de gráficos realizado en un estuario en Escocia. En este caso se determinó la concentración de Boro que, como se aprecia, va en aumento lineal hacia zonas de mar abierto; se puede concluir, por tanto, que tiene un caracter conservativo durante la mezcla. En la figura 3.2 se representa el comportamiento del Cobre en un estuario del golfo de México; se pueden observar fenómenos de adición de Cobre a la mezcla por parte de los sedimentos de fondo para valores extremos de salinidad. De acuerdo con esto, el Cobre presenta un comportamiento no conservativo.

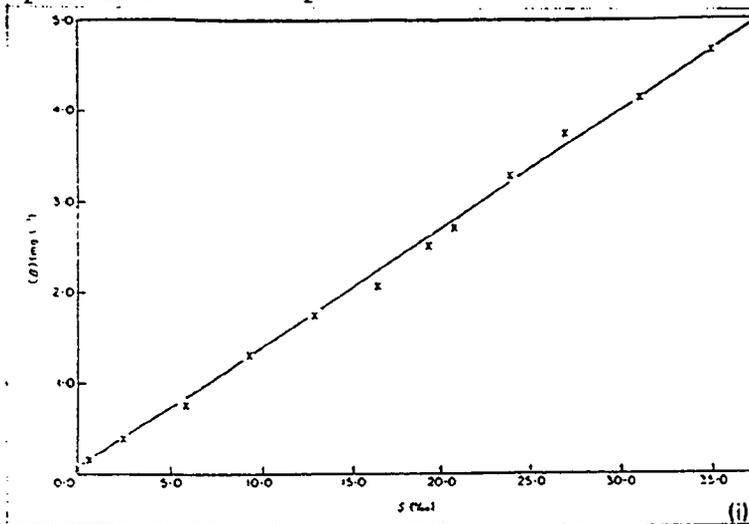


FIGURA 3.1

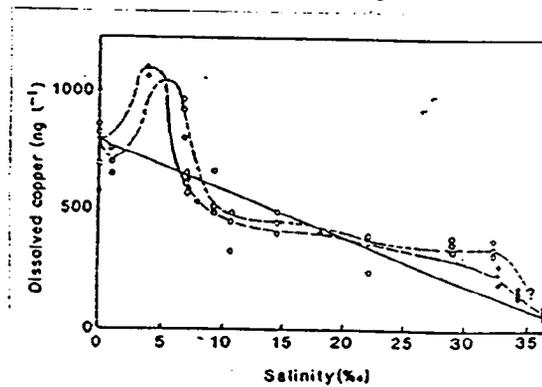


Figura 3.2

$$S_{00}^0 = [Cl^- + I^- + Br^-]_{g/kg} * 1.805 + 0.030$$

Se han desarrollado modelos matemáticos que relacionan cuantitativamente la salinidad con la concentración de un elemento. La expresión obtenida es:

$$\frac{dQ_c}{dS} = -Q_w * (S - S_v) * \frac{d^2C}{dS^2}$$

donde: S: salinidad en la superficie isosalina considerada
C: concentración del componente disuelto en la mezcla
Q_w: flujo de agua fluvial
Q_c: flujo del elemento disuelto en agua fluvial
S_v: salinidad del agua fluvial

En el supuesto de que el elemento considerado tuviese un comportamiento conservativo durante la mezcla $dQ_c/dS=0$ y, por tanto, $d^2C/dS^2=0$. En el caso de que el comportamiento no sea conservativo la segunda derivada es distinta de 0 y la función que relaciona salinidad y concentración sería no lineal.

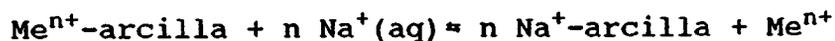
En el esquema presentado en la Figura 2 se hace referencia a la existencia de un equilibrio entre la fase disuelta y la fase particulada en la zona de mezcla de aguas. Como consecuencia del mismo los elementos traza pueden pasar de la fase disuelta a la particulada y viceversa. Este tipo de reacciones son importantes dado que gran parte del material particulado va a quedar retenido en la zona de estuario llegando tan solo a mar abierto las formas disueltas.

Los procesos descritos en la bibliografía que más activamente intervienen en este tipo de reacciones son:

1. floculación, adsorción, precipitación e incorporación biológica
2. desorción de superficies de partículas en suspensión y de sedimentos
3. reacciones de complejación y quelación con ligandos orgánicos

El segundo y tercer grupo de reacciones actúan en el sentido de facilitar el paso a formas disueltas mientras el primer grupo actúa en sentido inverso. Entre todas estas reacciones se debe reconocer la importancia de los procesos de adsorción y desorción

de las formas particuladas y muy especialmente las de naturaleza arcillosa. En este caso el modelo de reacción podría formularse genéricamente como:



Los datos de que actualmente se disponen indican que, como valor medio, alrededor del 90% del material particulado queda retenido en la zona de mezcla de aguas. Como ya se ha indicado gran parte de los elementos traza aportados por vía fluvial se dan en esta forma por lo que se puede afirmar que los estuarios actúan como un filtro para los mismos haciendo que disminuyan los flujos netos hacia ambientes de mar abierto. En la figura 4 se presenta la evolución de concentraciones de algunos elementos en agua y sedimentos del estuario del río Elba. Como se puede ver hay una considerable caída de la concentración de estos elementos tanto en agua como en sedimentos en la zona más externa de la zona de mezcla señalando con ello el papel de trampa que desempeñan los sedimentos de estuario.

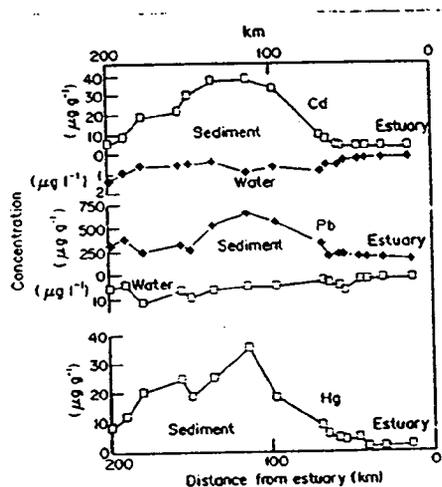


Figura 4

Hasta el momento se ha venido hablando genéricamente de material particulado, al cual van ligados los elementos traza, para referirnos a un conjunto de sustancias que no se encuentran en disolución y haciendo por tanto referencia a su estado de agregación. Parece oportuno, por tanto, aclarar la naturaleza de las mismas y ponderar su importancia. En la figura 5 se presentan los posibles estados de agregación en función del tamaño de las partículas así como una indicación de la composición de las mismas.

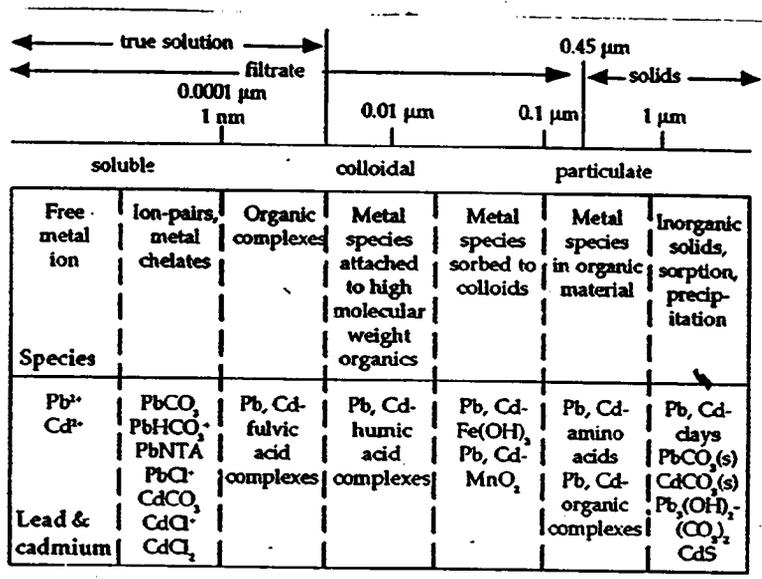
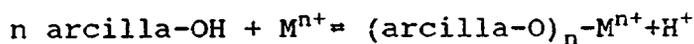
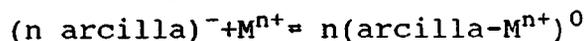


Figura 5

Existe la creencia de que del conjunto de materiales particulados son las arcillas los compuestos que en mayor medida sirven como vector de transporte para los elementos traza. Esto se debe a la capacidad que las mismas presentan para adsorber cationes bien a través de grupos (OH)⁻ de su estructura mediante reacciones del tipo:



o bien, al presentarse estas frecuentemente cargadas negativamente en superficie, por reacciones de tipo:



Otras partículas que pueden actuar en el transporte de elementos traza con similares mecanismos de adsorción son los óxidos de Hierro y Manganeso y la materiales orgánicos (aminoácidos, ácidos fúlvicos y húmicos...).

Los elementos traza en los sedimentos

La concentración de un elemento químico en un sedimento se reparte entre las distintas especies químicas/mineralógicas que constituyen el mismo estando su comportamiento geoquímico gobernado en gran medida por la fase a la que va asociado. Teniendo en consideración este hecho se ha acuñado el concepto de fraccionamiento o especiación geoquímica de los elementos. Aunque no existe un acuerdo unanime en definir cuantas son las fases cualitativa y cuantitativamente mas importantes si existe un consenso en diferenciar dos grandes grupos:

- fracción detrítica
- fracción autigénica

Los elementos traza asociados a la fracción detrítica forman parte de las redes cristalinas, especialmente de naturaleza silicatada, ocupando posiciones estructurales en las mismas. Son movilizables en forma sólida. Resulta evidente que esta fracción, a pesar de ser cuantitativamente mayoritaria, presenta un interés medioambiental limitado pues resulta difícil encontrar ambientes sedimentarios que puedan, a corto plazo, llevar a la destrucción de tales redes y a la liberación de los cationes en ellas alojados.

La fracción autigénica está constituida por aquellos elementos que se encuentran adsorbidos superficialmente a las distintas especies químico-mineralógicas. Al contrario que la fracción residual el interés medioambiental de estas concentraciones resulta máximo dado que están ligados a sus sustratos por uniones mucho menos fuertes y entra dentro de lo posible considerar la existencia de condiciones físico-químicas que favorezcan la desorción de las mismas de sus sustratos al ser estas uniones de naturaleza reversible. Las especies que en mayor proporción actúan como colectores de cationes en los sedimentos son: minerales de arcilla, óxidos e Hidróxidos de Hierro y Manganeso y materia orgánica.

Bajo el término general de reacciones de adsorción se engloban dos tipos esenciales de reacciones:

- adsorción física
- adsorción química

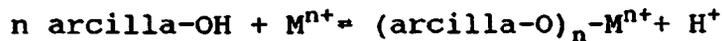
La adsorción física se produce por atracción eléctrica de los cationes por parte de sustancias cargadas en superficie. La carga superficial de los materiales naturales está fuertemente condicionada por la acidez del medio de manera que existe un valor de pH para el que la carga superficial es nula. Este punto se denomina de carga nula. Si un material se encuentra en un medio con pH por encima del punto de carga nula este se presentara con su superficie cargada negativamente y a la inversa en el caso contrario. En la tabla VI se presentan los valores de los puntos de carga nula de algunos constituyentes importantes de los sedimentos.

MATERIAL	pH
Al_2O_3	9.1
$Al(OH)_3$	5.0
Fe_2O_3	6.7
$Fe(OH)_3$	8.5
MnO_2	2-4.5
Caolinita	4.6
Montmorillonita	2.5
SiO_2	2.0

Tabla VI. Valores del pH del punto de carga nula para constituyentes sedimentarios

En las reacciones de adsorción química o de cambio iónico un catión es adsorbido con una desorción simultanea de otra especie iónica, normalmente un protón, ocupando el primero la posición del segundo.

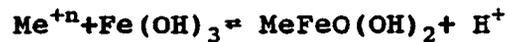
En el caso de los minerales de arcilla tales reacciones se pueden representar esquemáticamente como:



La capacidad de las arcillas de acumular elementos traza por este mecanismo, varía con la naturaleza de las mismas. Así se ha propuesto la siguiente secuencia:

montmorillonita > vermiculita > illita ≈ clorita > caolinita

Tanto el Hierro como el Manganese forman especies insolubles en sus estados de valencia oxidados (Mn^{3+} , Mn^{4+} y Fe^{3+}) en cuya superficie se pueden adsorber elementos traza por reacciones de cambio catiónico del tipo:



A medida que las partículas de tales óxidos van aumentando de tamaño, los cationes incorporados van ocupando posiciones más internas dentro de las mismas. De aquí que la adsorción de cationes a estos materiales se denomine también coprecipitación.

La materia orgánica presenta también gran avidez por unirse a los cationes. Las formas insolubles de materia orgánica en sedimentos recientes son los ácidos fúlvicos y húmicos a cuyos grupos $-\text{OH}$ y $-\text{COOH}$ pueden sustituir los mismos.

Como en el caso de la adsorción física las reacciones de adsorción química están fuertemente condicionadas por la acidez del medio, adicionalmente las condiciones de Eh del mismo va a ser un importante factor de control para la adsorción de elementos traza por parte de óxidos e hidróxidos de Hierro y Manganese y de la materia orgánica.

Para concluir este apartado tan solo resta decir que se han desarrollado técnicas físico-químicas para la determinación cuantitativa de las concentraciones de elementos traza asociados a cada una de las especies presentes en los sedimentos. En apartados posteriores se discutirá este aspecto.

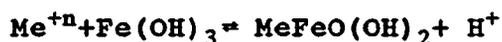
En el caso de los minerales de arcilla tales reacciones se pueden representar esquemáticamente como:



La capacidad de las arcillas de acumular elementos traza por este mecanismo, varía con la naturaleza de las mismas. Así se ha propuesto la siguiente secuencia:

montmorillonita > vermiculita > illita ≈ clorita > caolinita

Tanto el Hierro como el Manganeso forman especies insolubles en sus estados de valencia oxidados (Mn^{3+} , Mn^{4+} y Fe^{3+}) en cuya superficie se pueden adsorber elementos traza por reacciones de cambio catiónico del tipo:



A medida que las partículas de tales óxidos van aumentando de tamaño, los cationes incorporados van ocupando posiciones más internas dentro de las mismas. De aquí que la adsorción de cationes a estos materiales se denomine también coprecipitación.

La materia orgánica presenta también gran avidez por unirse a los cationes. Las formas insolubles de materia orgánica en sedimentos recientes son los ácidos fúlvicos y húmicos a cuyos grupos $-\text{OH}$ y $-\text{COOH}$ pueden sustituir los mismos.

Como en el caso de la adsorción física las reacciones de adsorción química están fuertemente condicionadas por la acidez del medio, adicionalmente las condiciones de Eh del mismo va a ser un importante factor de control para la adsorción de elementos traza por parte de óxidos e hidróxidos de Hierro y Manganeso y de la materia orgánica.

Para concluir este apartado tan solo resta decir que se han desarrollado técnicas físico-químicas para la determinación cuantitativa de las concentraciones de elementos traza asociados a cada una de las especies presentes en los sedimentos. En apartados posteriores se discutirá este aspecto.

Factores de control de contaminantes en sedimentos

De lo visto hasta el momento se deduce que existen una serie de factores que controlan la concentración de elementos traza en los sedimentos. Se puede proponer una primera clasificación de los mismos en:

- factores extrínsecos a la naturaleza del sedimento
- factores intrínsecos a la naturaleza del sedimento

Entre los primeros se debe hacer mención a los volúmenes de elementos traza que por cualquiera de los medios descritos alcanza el medio acuático así como la actuación de mecanismos de movilización y distribución geográfica (dinámica fluvial y litoral). Estos factores son variable tanto en el tiempo como en el espacio y las conclusiones que se puedan obtener, haciendo uso de cuantiosos medios, son particulares para cada situación y, en principio, no generalizables.

Respecto al segundo grupo, su identificación y ponderación va a permitir caracterizar la reactividad de los sedimentos frente a los contaminantes. Estos pueden estudiarse, de acuerdo con la metodología propuesta por Horowitz, según el siguiente esquema:

1. Factores físicos

1.1 granulometría

1.2 superficie específica

2. Factores químicos

2.1 contenido en óxidos de Fe y Mn, materia orgánica y arcilla

2.2 capacidad de cambio catiónico

Aunque las técnicas de estudio de estos factores, así como otros aspectos complementarios se verán en apartados posteriores se presenta, a continuación, un breve bosquejo de los mismos.

- Granulometría

Infinidad de autores han reconocido el tamaño de grano como uno de los factores que más peso tiene en la capacidad de un sedimento para retener elementos traza. Empíricamente se ha demostrado que existe una fuerte correlación positiva entre el decrecimiento del tamaño de grano y el aumento de la concentración de los elementos traza. Tal correlación, como señala Horowitz, resulta de ser este un factor combinación del resto de los factores físico-químicos. En efecto, se da la circunstancia de que los mayores valores de superficie específica se dan en los tamaños granulométricos inferiores, igualmente las sustancias con una mayor capacidad de cambio se presentan en partículas de tamaño inferior.

El hecho de que se produzca este enriquecimiento en las fracciones finas significa que la mezcla con otros tamaños de grano va a introducir un efecto de dilución en la concentración de los elementos traza en el conjunto del sedimento. Para obviar este efecto se puede proceder de dos maneras diferentes:

1. separar físicamente la fracción granulométrica fina que se supone que es portadora del grueso de la concentración y realizar las determinaciones sobre estas.
2. trabajar sobre muestra total y posteriormente introducir un factor de dilución para normalizar los resultados. El factor de dilución más comunmente empleado es:

$$F_{dil} = \frac{100}{100 - \% \text{frac. granul. de interés}}$$

- Superficie específica

La superficie específica es un factor directamente ligado al tamaño de partícula. A masa constante, de aquí la adjetivación de específica, existe una correlación positiva entre la disminución del tamaño de grano de partícula y el aumento de superficie expuesta de las mismas. Este hecho reviste gran importancia dado que los procesos de adsorción, que hemos reconocido como uno de los mecanismos más efectivos en la captura de elementos traza, están intrínsecamente ligados a la superficie expuesta. En la tabla VII se presentan los valores teóricos de superficie específica para distintas clases granulométricas asumiendo una geometría de partículas esférica. Adicionalmente, como se puede apreciar en la tabla VIII, hemos de considerar la naturaleza de las partículas pues sus valores experimentan considerables variaciones de unas a otras.

Calculated Surface Areas Assuming Sphericity (Data from Jackson, 1979)			
Size Class	Diameter (μm)	Surface Area	
		(m^2/g)	(cm^2/g)
Very Coarse Sand	2000	0.00113	11.3
Very Fine Sand/Coarse Silt	62	0.036	360
Very Fine Silt/Coarse Clay	4	0.57	5,700
Medium Clay	2	1.13	11,300
Fine Clay	1	2.26	22,640
Very Fine Clay	0.5	4.52	45,280
Colloids	0.1	22.6	226,400

TABLA VII

Surface Areas of Selected Materials with Diameters $< 2 \mu\text{m}$ (Data from Forstner and Wittmann, 1981)

Material	Surface Area (m^2/g)
Calcite	12.5
Clay Minerals	
Kaolinite	10 - 50
Illite	30 - 80
Montmorillonite	50 - 150
Iron Hydroxide	300
Organic Matter	1900

TABLA VIII

- Capacidad de cambio catiónico

Como ya se ha mencionado existen sustancias en los sedimentos que tienen la capacidad de adsorber cationes liberando simultaneamente otras especies iónicas. A este proceso se le denomina cambio catiónico. La capacidad que una sustancia tiene para verificar reacciones como la descrita se denomina capacidad de cambio catiónico. La medida de la capacidad de cambio catiónico de un sedimento se determina valorando la concentración de un catión, normalmente Na^+ , que adsorbe de una disolución que está en equilibrio con el mismo. La unidad de medida es:

meq soluto/100 g sólido

Calidad de sedimentos

Llegados a este punto, es conocido como los sedimentos se ven afectados por procesos contaminantes y cual es el papel de los mismos en los ciclos biogeoquímicos. En los últimos años se han venido realizando esfuerzos para desarrollar procedimientos de estudio y criterios normalizados que permitan evaluar el impacto ambiental experimentado por estos y las comunidades biológicas asociadas a los mismos como consecuencia de las descargas de contaminantes.

Las pautas metodológicas que, en nuestra opinión, merecen mayor consideración son:

- Valoración de fondos
- Valoración de agua interporo
- Valoración del equilibrio de reparto agua/sedimento
- Comparación de extracciones selectivas con bioensayos

1. Valoración de fondos

El concepto que se engloba bajo este epigrafe es la discriminación entre fondo natural y los valores anómalos de un elemento como consecuencia de un proceso contaminante. En definitiva se trata de establecer criterios de calidad en los sedimentos. No existe un único modo de establecer tales criterios y aquí consideraremos los más significativos.

- criterio holandés

Este queda recogido en el borrador de calidad de sedimentos en la legislación de los Países Bajos. Se establecen valores considerados como blancos de referencia en sedimentos superficiales no afectados por ningún tipo de descarga contaminante. Igualmente se establecen valores límite de concentración tomando como referencia los valores medios de concentración en sedimentos del puerto de Rotterdam. El hecho de que se alcancen o sobrepasen estos valores umbral implica algún tipo de actuación por parte de las autoridades administrativas.

Esta metodología de trabajo presenta dos importantes ventajas que deben ser enfatizadas.

- la ausencia de ambigüedad
- estar sustentada por una normativa legal

Como inconveniente, cabe señalar la ausencia de consideraciones sobre el impacto que los sedimentos contaminados inducen en los ecosistemas.

- criterio granulométrico

Como se ha apuntado anteriormente la comparación de concentraciones de contaminantes cuyas determinaciones hayan sido hechas en materiales de distinta granulometría es de dudosa utilidad. De aquí se deriva la necesidad de establecer, cara a una valoración de la calidad de un sedimento ó a un estudio de la evolución de la misma, una fracción granulométrica normalizada sobre la que trabajar. Existe unanimidad en que tal fracción debe ser de tamaño fino pues de este modo se reduce el sesgo introducido por la presencia de constituyentes de gran tamaño y muy baja superficie específica. Se han barajado distintas fracciones de entre las que merecen destacarse la menor de 63 μm y la menor de 30 μm .

- criterio de elementos conservativos

Esta es una línea de trabajo que han venido desarrollando autores alemanes y norteamericanos. Según estos es posible detectar la existencia de fenómenos de contaminación dependiendo del comportamiento lineal o no de la relación entre un elemento traza y un elemento de baja reactividad y caracter conservativo (p.e Aluminio). De esta manera en aquellos sedimentos no afectados por procesos de contaminación, la relación entre el contaminante considerado y el elemento de referencia sería de caracter lineal. Por el contrario, si los sedimentos fueran afectados por aportes contaminantes tal relación perdería su carácter lineal (figura 6).

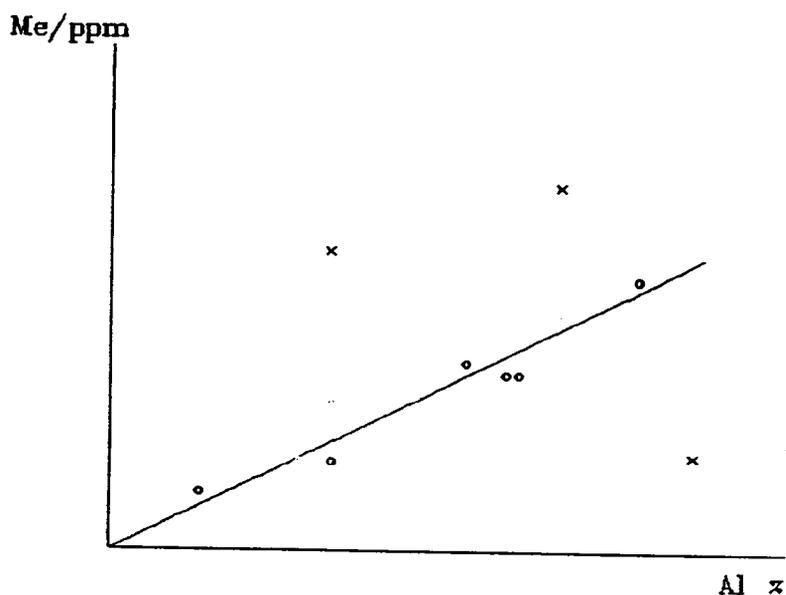


Figura 6

Además del Al se han propuesto otros elementos normalizadores tales como el Cs y el Sc.

Adicionalmente han sido definidos unos índices como medidas cuantitativas del grado de contaminación de un sedimento. Entre estos cabe citar el índice de geoacumulación definido por Müller (1979) como

$$I_{geo} = \log_2 \left[\frac{C_n}{1.5 \times B_n} \right]$$

donde C_n es la concentración del contaminante considerado y B_n es el valor de fondo de tales contaminantes en sedimentos. Este último valor se presenta en la tabla IX.

Metal	Shale and clays ^a	Sub-recent Rhine sediments ^b	Lacustrine sediments ^c	Soils ^d
Fe(%)	4.72	3.23	4.34	3.2
Mn	600	960	760	760
Zn	95	115	118	59.8
Cr	83 (*60)	47	62	84
Ni	68 (*32)	46	66	33.7
Cu	45 (*31)	51	45	25.8
Pb	20	30	34	29.2
Co	19 (*13)	16	16	12
Hg	0.2	0.2	0.35	0.098
Cd	0.2	0.3	0.40	0.62

^aTurekian and Wedepohl (1961) and Wedepohl (1969, 1980); ^bForstner and Müller (1974); ^cForstner (1978); ^dUre and Berrow (1982)

Tabla IX

Este índice puede ser utilizado para otras fracciones granulométricas distintas a la de $<2\mu\text{m}$ haciendo las pertinentes correcciones para el tamaño de grano. Además es posible hacer matizaciones sobre la severidad de la contaminación pues el valor de este índice oscila entre <0 (para sedimentos no contaminados) y >5 (para sedimentos severamente contaminados).

Basandose en el criterio de elementos conservativos se han definido otros índices de enriquecimiento como el propuesto por Lucma (1990):

$$FE = \frac{(M_x/Al_x)}{(M_0/Al_0)}$$

donde M_x/Al_x es la relación entre la concentración del contaminante metálico y el Aluminio en la muestra considerada y M_0/Al_0 es la relación de concentraciones en la corteza terrestre.

2.- Valoración del agua interporo

La composición del agua interporo es el indicador más sensible de los tipos y extensión de las reacciones que tienen lugar entre las partículas de los sedimentos y la fase acuosa en contacto con ellos; además para algunos autores la concentración del ión libre en agua (actividad) es la forma principal por el que los organismos asimilan el metal y por tanto guarda una estrecha relación con su toxicidad. (Fig 7).

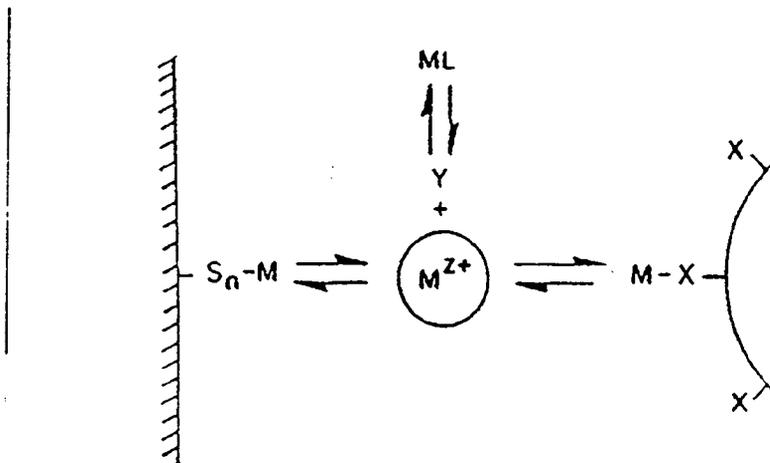


Figura 7

Schematic representation of the "free-ion activity" model. X represents transport sites on the cell membrane; L and S are a dissolved ligand and a surface site that compete for M. Note that the central role attributed to M^{2+} does not necessarily imply that this is the only species to react with the transport sites.

El ejemplo holandés

En Holanda existe una tupida red de canales para el transporte fluvial, lo que obliga a la realización de dragados periódicos de los mismos con el fin de mantener las condiciones de navegabilidad. Como consecuencia de ello se movilizan anualmente unos 50 millones de m³ de sedimentos que son vertidos en las costas e incluso dispuestos sobre tierras de labor. De estos, alrededor de 10 millones de m³ se presentan severamente contaminados. En la tabla X se recogen los valores medios distintos contaminantes en estos sedimentos.

	concentration in sediment			number of measurements	excess of standards (number of times)		
	average	90 perc.	max.		average	90 perc.	max.
arsenic (ng/kg)	24	45	421	2688	0,3	0,5	5
cadmium	6	18	185	2734	3	9	90
chromium	106	247	1494	2891	0,2	0,5	3
copper	84	180	5593	2723	2	5	160
mercury	2	4	155	2543	4	8	300
lead	157	325	7024	1347	0,3	0,6	13
nickel	38	67	681	2655	1	2	19
zinc	800	1778	58199	2873	2	4	20
oil	1515	3333	48462	2803	0,3	0,7	10
EOX	10	17	1516	2786	2	3	275
PCB 28 (ng/kg)	49	140	21429	2677	12	35	5300
PCB 52	32	128	2820	2676	8	32	700
PCB 153	30	127	4550	2677	8	32	1130
T-HCB	< 4	9	483	1583		9	480
aldrin + dieldrin	< 5	15	5179	1774		1	130
fluoranthene(ng/kg)	4	7	481	3001	13	23	1600
benzo(k)fluoranthene	1	2	318	2587	5	10	1590

Tabla X

Tanto los técnicos como los responsables políticos han tomado conciencia de las graves repercusiones ambientales que tales niveles de contaminación pueden causar para los ecosistemas acuáticos y, en general, para la salud pública. Obrando en consecuencia se ha elaborado el Tercer Documento de Política de Gestión del Agua cuyos objetivos finales, en lo que a contaminación de sedimentos se refiere, se puede resumir en dos puntos:

1. Establecer criterios de calidad para los sedimentos tales que minimicen el riesgo para los ecosistemas acuáticos
2. Establecer programas de depuración para aquellos sedimentos cuyo contenido en contaminantes sea tan elevado que pueda suponer algún riesgo para los ecosistemas acuáticos o el medio ambiente en general

Para llevar esta política a la práctica se ha formulado el Programa de Depuración de Sedimentos 1990-2000 que incluye el establecimiento de criterios de calidad para los sedimentos de tal manera que los mismos puedan ser vertidos al mar o usados con fines agrícolas sin riesgo. Este programa se articula en seis fases.

Fase I. Preorientación

Recopilación de informes históricos que ayuden a la localización de lugares con sedimentos contaminados. La información recopilada llevaría, en su caso, a la segunda parte.

Fase II. Exploración

En esta fase se caracterizará la naturaleza y extensión de los lugares contaminados recurriendo a muestreos específicos. En aquellos lugares donde se exceda el nivel de aviso de concentración de contaminantes recogido en la tabla X se pasará a la fase III.

Fase III: Investigación avanzada

Se evaluará el riesgo que el volumen de sedimentos contaminados detectados pueda suponer para la salud pública y los ecosistemas acuáticos así como la posibilidad de que los mismos sirvan como foco de contaminación para otros recursos (p.e aguas subterráneas. Si se estima necesario se pasará a la fase IV.

Fase IV. Investigación sobre medidas de descontaminación

Se determinará con precisión el volumen de sedimentos a tratar así como el tipo de tratamiento más conveniente y, en su defecto, las posibilidades de aislamiento y almacenaje. Se establecerá un programa de descontaminación así como una evaluación del coste económico del mismo.

Fase V. Descontaminación

Fase VI. Evaluación de la eficacia del tratamiento

El coste económico de este programa no está aún completamente evaluado. Si se sabe sin embargo que para el periodo 1990-1994 se estima un gasto de 180 millones de florines holandeses.

Por tanto es de sumo interés hacer una valoración de sus concentraciones; el problema reside en el modo de muestreo que requiere unas condiciones especiales en que la oxidación debe evitarse. El agua puede recogerse mediante bolsas de diálisis, por centrifugado o simplemente por escurrido; pero su separación debe hacerse antes de transcurridas 24 horas durante el almacenamiento.

3.-Valoración del equilibrio de reparto sedimento/agua.

El coeficiente de distribución K_D , que se determina mediante experimentación en el laboratorio, se define por el cociente entre la concentración de un compuesto en el sedimento (C_s^x) y la de la fase acuosa (C_a^x). La USEPA hace distinciones para los K_D entre los compuestos orgánicos y metales. Centrándonos en los metales hay que considerar que los K_D están correlacionados por una parte con las sustancias orgánicas, con los óxidos e hidróxidos de Hierro y Manganeso (en condiciones óxicas), con la precipitación de sulfuros (en condiciones anóxicas) y con las arcillas. Dada la complejidad de las fases que intervienen los resultados obtenidos hasta ahora, se refieren mas bien a datos sobre una de las fases y a condiciones muy particulares de pH y Eh, por lo que sus resultados no son aún muy operativos

4.-Comparación de extracciones selectivas y bioensayos.

El aspecto más importante de la valoración del impacto ambiental de los metales es la predicción de la extensión en que estas sustancias alcanzan concentraciones perjudiciales en las fases bióticas y que guarda fuerte relación con la biodisponibilidad. Se han realizado distintos tipos de extracciones para evaluar la movilidad de los contaminantes y así poderlos contrastar con los resultados obtenidos a partir de los bioensayos. Por otra parte no resulta sencilla la correlación del metal encontrado en los sedimentos con las concentraciones alcanzadas en los organismos bentónicos dado que estos presentan un espectro muy amplio de estrategias nutricionales y comportamientos donde pueden tomarlo. En los bioensayos llevados a cabo con organismos unicelulares (algas, bacterias) se ha

demostrado que la fase iónica libre es la que marca la asimilación, a excepción de las moléculas complejas liposolubles como por ejemplo las formas metiladas del Mercurio. Para los organismos que asimilan los metales a partir de aquellos que están ligados a los sedimentos como pueden ser, entre otros, los comedores de fango se ha llegado a la conclusión de que las formas fisico-química en que están estos metales en el agua o en el sedimento es importante, se han obtenido buenas correlaciones entre los metales extraídos de los óxidos e hidróxidos de Hierro y de la materia orgánica y los encontrados en los organismos bentónicos. Para Tessier y Cambell el metal contenido en los oxidróxidos de Hierro es el mas correlacionable con el observado en algunos organismos; no obstante estos autores reconocen los métodos de extracción selectiva no están aún lo suficientemente desarrollados como para que sus resultados sean buenos predictores de la acumulación de los metales en los organismos bentónicos.

parameters	quality objective	provisional test	
		value sediment	value sediment
cadmium	2	7.5	30
mercury	0.5	1.6	15
copper	35	90	400
nickel	35	45	200
lead	530	530	2500
zinc	480	1000	1000
chromium	480	480	1000
arsenic	15	85	150
PCB 28	0.004	0.03	0.1
PCB 52	0.004	0.03	0.1
aldrin + dieldrin	0.04	0.04	0.1
γ-HCH	0.001	0.02	0.5
benzo(k)fluoranthene	0.2	0.8	3
fluoranthene	0.3	2.0	7

Tabla XI

Bibliografía de referencia

- Treatment of contaminated sediments in the Netherlands
Contaminated soil' 90. Van Luin, A.B, Stordelder, P.B.M
Ed. Kluwer Academic Press, 1990.

- The heavy elements: Chemistry, Environmental impact and health
effects.
Fergusson Jack, E. Pergamon Press, 1990.

- A primer on sediment-trace elements chemistry
Horowitz, A.J. Lewis Publisher, 1991.

- Heavy metals in the marine environment
Furness, R. Rainbow, P.S. CRC Press, 1990.

- Salomons, W. Förstner, U.
Environmental management of solid waste.
Springer-Verlag, 1988.

- Metals in coastal environments of Latin America
Seeliger, U. Lacerda, L.D. Patchineelam, S.R (Eds)
Springer-Verlag, 1988.

Métodos de obtención y preparación de muestras en el estudio de la contaminación de suelos

Luis Alcalá del Olmo

MÉTODOS DE OBTENCIÓN Y PREPARACIÓN DE MUESTRAS EN EL ESTUDIO DE LA CONTAMINACIÓN DE LOS SUELOS

Obtención de las muestras

Los suelos, a consecuencia de su propia naturaleza y características peculiares, necesitan para su correcta determinación de la ejecución de un muestreo detallado que nos permita hacernos una idea exacta de sus diferentes características, no sólo para un posterior análisis en el laboratorio que nos permitirá la determinación de ciertas propiedades que es imposible apreciar cuantitativamente en el campo, sino también para observar otras características cuya determinación sobre el propio terreno es fundamental, ya que el hecho del simple traslado de la muestra al laboratorio podría modificarlas o incluso impedir su determinación, como ocurre en el caso de la observación de la estructura o la consistencia de los agregados del suelo.

Dado que durante un estudio de suelos las muestras obtenidas se van a utilizar para efectuar determinaciones de muy diferente tipo y naturaleza, la realización de un muestreo general no es posible por lo que se necesita efectuar una toma de muestras específica para determinados análisis, con el objeto de que no se perturben ciertas características del suelo, como ocurre en el caso de la toma de muestras para la determinación de las características físicas del suelo, para la micromorfología, la biología, la mineralogía, etc., mientras que para los análisis químicos de tipo general, como sería una determinación del pH, de materia orgánica, cationes, etc., es suficiente con un muestreo de tipo general para todos.

A la hora de efectuar una toma de muestras en el estudio de los suelos, el primer y uno de los grandes problemas que se nos presentan reside en la representatividad de las muestras obtenidas, problema que alcanza toda su dimensión cuando somos realmente conscientes de que lo que pretendemos es caracterizar toda una superficie de suelos, de varios centenares o miles de hectáreas con un espesor medio de un metro o más, mediante el menor número posible de muestras de pocos kilos de peso.

El problema de la representatividad se nos plantea bajo un doble aspecto, el de la elección del lugar de la toma de muestra y el que la muestra sea representativa del suelo o del horizonte que estemos muestreando.

Examinemos con detenimiento el primer aspecto, al que en la actualidad se le concede una gran importancia ya que puede permitir un considerable ahorro, tanto desde el punto de vista económico como desde el del tiempo empleado en la realización del estudio, viniendo en nuestra ayuda para resolverlo las técnicas, hoy en día tan de actualidad, de la geoestadística, que serán tratadas con mayor detalle en otra parte de este Curso, y cuyo origen se encuentra precisamente en la resolución de problemas planteados por el muestreo en la prospección minera.

Al llevar a cabo un muestreo de suelos, la primera condición de la que debemos estar seguros es de que la muestra que estamos tomando sea representativa de ese tipo de suelo en particular, problema que se ha tratado de resolver mediante métodos estadísticos variados desde hace décadas, basándose en la presunción de que cada observación o muestra era independiente de las otras observaciones realizadas a lo largo de la superficie estudiada, utilizando para ello métodos aleatorios.

No obstante, se ha podido observar que cuando las variables son espacialmente dependientes, las técnicas estadísticas clásicas no son plenamente satisfactorias, debiendo recurrirse a la teoría de las variables regionalizadas, desarrollada por Matheron a principio de la década de los sesenta. La aplicación de esta teoría a los problemas planteados por la minería y la geología condujo al nombre más popularizado de geoestadística, de la cual el kriging es uno de sus aspectos principales y que podríamos traducir como el problema de encontrar la mejor estimación del valor desconocido de un parámetro en un determinado punto de un campo.

Toda variable que se encuentra distribuida en el espacio, se dice que es una variable regionalizada, la cual viene dada como una función $f(x)$ que toma un valor $x(i)$ en cada punto, con coordenadas $[x(u), x(v), x(w)]$ en un espacio tridimensional, siendo $x(u)$ la posición del punto en la primera dimensión, $x(v)$ la posición en la segunda dimensión y $x(w)$ la posición en la tercera dimensión.

La variable regionalizada, la cual presenta habitualmente una distribución irregular, presenta dos características fundamentales: una característica aleatoria local y una estructura característica general.

El variograma es una función que se define como la varianza del incremento $\{z[x(i)] - z[x(j)]\}$ y se designa por:

$$2P(x_i, x_j) = V\{z(x_i) - z(x_j)\}$$

aunque habitualmente se utiliza el semivariograma, $P(h)$.

En líneas generales, el problema se reduce a tomar el menor número de muestras en el menor tiempo posible y al costo más bajo, de tal forma que se siga manteniendo la representatividad de las mismas. Es lógico que si incrementamos el número de muestras a tomar incrementaremos la precisión y la exactitud, pero no de forma lineal. En realidad, el problema debemos contemplarlo desde el punto de vista opuesto, en el que el nivel de precisión y exactitud necesarios vendrán determinados por el número de muestras que tomemos.

El papel del semivariograma y el kriging se concreta en definir la dirección y la magnitud de la variabilidad dentro del campo, empleando el menor número de muestras posible, además de ayudar en la determinación del tamaño y forma en la selección de las áreas de investigación de campo. La utilización de estas técnicas de la geoestadística nos lleva finalmente a definir determinadas formas de muestreo frente a las aleatorias o de

zigzag, habitualmente empleadas por los agricultores, que permiten conocer correctamente la variación sobre el terreno de determinadas características.

El segundo caso a considerar era el que la muestra tomada sea representativa del horizonte o suelo que estemos investigando. Para ello, en primer lugar, es necesario partir de una buena descripción del perfil que se esté estudiando y de su correcta separación en horizontes. Este simple hecho nos plantea ya un nuevo problema añadido: el que para realizar la toma de muestras de los suelos es necesaria la presencia de un edafólogo experimentado, no pudiendo llevarla a cabo un operario cualquiera.

Como de todos es sabido, el horizonte es en edafología la unidad de base de toda toma de muestras, aunque no es indispensable el efectuar una toma de muestras en todos los horizontes, pudiendo eliminarse aquellos que sean demasiado delgados, los claramente heterogéneos, los de transición entre dos horizontes principales, etc.

No obstante, es indispensable realizar la toma de muestras con el suficiente cuidado de respetar los límites entre los horizontes evitando, además, contaminar unos horizontes con otros del mismo perfil. Para ello, el modo más correcto de operar es el que describimos a continuación:

La toma de muestras se debe hacer solamente en pozos o calicatas recién excavados, lo suficientemente profundos como para alcanzar todos los horizontes y subhorizontes, incluyendo al C, y lo suficientemente anchos como para asegurar una buena observación y un muestreo cómodo. Se deben evitar, siempre que sea posible, taludes de carreteras o antiguas zanjas en las que la actividad humana hubiera podido modificar las condiciones naturales del suelo. En general, las calicatas de 75 x 50 cm. son lo bastante anchas como para trabajar a una profundidad de más de un metro, si bien, en suelos muy profundos es aconsejable hacerlos más grandes, para mayor comodidad.

Las muestras deben ser extraídas sólo después de haber finalizado la identificación y la descripción de los distintos horizontes y subhorizontes presentes. Muestras mal identificadas o de horizontes mal descritos, no tienen ningún valor.

De cada horizonte y subhorizonte se extraerá una muestra de alrededor de un kilo, teniendo mucho cuidado para no mezclarla con materiales procedentes de otras partes del perfil. El muestreo se suele empezar por el horizonte más profundo, después de haber limpiado y sacado del fondo de la calicata todo el material caído de la parte superior. Después se procede al muestreo de cada horizonte por separado. Se introduce cada muestra en una bolsa de plástico que se etiquetan o rotulan en el mismo lugar, cerrándose y atándose para evitar errores posteriores. En la ficha edafológica que se debe rellenar se indicará el número de muestras extraídas, además de una serie de datos de los que más adelante hablaremos.

Las muestras deberán enviarse lo antes posible al

laboratorio para su análisis. Algunas muestras recogidas durante períodos lluviosos o extraídas cerca de la capa freática pueden requerir un secado al aire antes de empaquetarlas. Si fuera necesario este secado, el mismo se ha de efectuar a la sombra, tomando todas las precauciones posibles para que las muestras no se contaminen ni ocurran pérdidas de material.

Para ciertas determinaciones especiales, tales como densidad del suelo, permeabilidad y porosidad o investigaciones de la micromorfología, se toman muestras de suelo no alterado, obtenidas generalmente con instrumental especializado, en cada uno de los horizontes importantes o en los que se supone que pueda existir algún tipo de problemas, como más adelante veremos, en los que la toma de muestras no alteradas se efectúa con equipos especiales para cada tipo de trabajo. Estas muestras se conservan en su estado natural de humedad y se envían cuidadosamente al laboratorio lo antes posible sin perturbar su estado natural, si no se cuenta con los medios para hacer las determinaciones sobre el propio terreno.

Otro sistema de toma de muestras de suelos consiste en olvidarse de los horizontes del mismo, efectuando un muestreo sistemático a determinadas profundidades (10, 20, 30,...cm), independientemente que dos o más muestras correspondan al mismo horizonte edáfico. Este tipo de muestreo es bastante frecuente encontrarlo en la realización de trabajos en los que se va a llevar a cabo una cartografía automática, bien como medio o bien como objetivo final del trabajo, al permitirnos obtener fácilmente distintas representaciones cartográficas a diferentes profundidades del suelo, paralelas a la superficie topográfica.

En la ejecución de trabajos con un grado relativamente bajo de detalle, es también frecuente encontrarnos con el caso de un doble muestreo único, en el que se toma una primera muestra entre 0 y 20 cm. de profundidad y otra por debajo de este nivel (+20 cm.). El hecho de tomar los 20 cm. como línea de separación entre una y otra muestra se debe simplemente al hecho de que se considera que es hasta esa profundidad donde llegan, por término medio, las raíces de los principales cultivos cerealísticos y hortícolas.

En estos dos últimos casos, al igual que en el primero, las muestras siempre se deben tomar de abajo a arriba de la calicata.

Así mismo, es conveniente tomar muestras de la roca madre del suelo, siempre que sea accesible, o de lo contrario se tomarán muestras de las rocas de la zona, siempre que estemos seguros que se trata del mismo material sobre el que se ha desarrollado el suelo.

La investigación del grado o nivel de contaminación en suelos que han sido habitualmente cultivados por el hombre, impone una técnica ligeramente diferente, debiendo procederse a obtener una muestra media que represente de la mejor manera posible a la parcela.

En estos casos no es aconsejable tomar muestras en

profundidad debido a que las distintas labores homogeneizan la capa arable, aunque en la muestra deben estar representadas todas las profundidades de la misma.

Operando normalmente en zigzag a lo largo de la parcela, se obtienen una serie de muestras que se incluyen todas dentro de la misma bolsa, para su posterior homogeneización. Para obtener la muestra se emplea habitualmente una azada con la que se da un corte en el suelo, procurando alcanzar la mayor profundidad posible. De la pared de este corte se toma una capa delgada en toda su profundidad. Repitiendo la misma operación en distintos puntos y mezclando los materiales recogidos se obtiene la muestra media.

La época de la toma de muestras de los suelos de cultivo debe procurarse que se encuentre lo más alejada posible del momento de la adición de abonos, siendo preferible realizarla después de la cosecha. De todos modos, siempre debe tenerse en cuenta el hecho de la adición de fertilizantes o herbicidas, que podrían falsearnos los datos reales de contaminación, por lo que se debe anotar en la muestra si se trata de un suelo cultivado o en barbecho desde hace poco tiempo.

En muchos casos no solamente es imposible la apertura de perfiles o calicatas sino que sería antieconómica su apertura, sobre todo en el caso de que el número de muestras a tomar sea muy grande, bien porque se efectúe en los nudos de una malla rígida o porque se esperen cambios frecuentes en las condiciones del suelo en una superficie relativamente pequeña.

En estos casos, la toma de muestras se lleva a cabo de diferente forma a la descrita más arriba, empleando sondas de distinto tipo, que toman la muestra a la profundidad deseada, disturbando en una mínima proporción la estructura original del suelo.

Las sondas más frecuentemente utilizadas son las de tipo manual y de las denominadas comúnmente "de ojal", siendo éstas de diferentes clases según el tipo de material que esperemos encontrar en el suelo, bien de tipo arenoso, arcilloso, pedregosos, etc. Anexo I.

En otros casos, las sondas para la toma de muestras están constituidas por un tubo cilíndrico que se introduce en el suelo, normalmente a percusión, en cuyo interior queda un testigo continuo de suelo que, una vez extraído, puede trocearse y muestrearse con arreglo a nuestros deseos. Anexo II.

En suelos muy encharcados o de carácter turboso es muy frecuente el empleo de sondas de media caña e incluso la utilización de un tornillo sin fin, movido por medios mecánicos, que permite extraer la muestra del suelo e incluso abrir agujeros de suficiente diámetro como para que una persona se pueda introducir en ellos y efectúe la toma de muestras.

Estos diferentes sistemas que utilizan distintos medios mecánicos para la obtención de muestras del suelo tropiezan con

el inconveniente de verse muy afectados por el tipo de terreno, descendiendo considerablemente su efectividad en suelos muy arcillosos o pedregosos o en los excesivamente endurecidos por una sequía prolongada.

Una vez obtenida la muestra por alguno de los procedimientos más arriba descritos y convenientemente conservada para efectuar en el laboratorio una serie de determinaciones y ensayos que nos indiquen su posible grado de contaminación, se debe tomar adecuada nota sobre el propio terreno de sus características más importantes, además de una exacta georeferenciación de la misma, con objeto de tenerla localizada sobre un mapa en todo momento.

Los datos que deben acompañar a toda toma de muestras cuidadosamente efectuada deben referirse tanto a las características generales del medio en el que ha sido tomada la muestra como a las particulares de la muestra en sí misma.

Las características generales del medio donde se ha tomado la muestra comprenden tanto los datos de su exacta localización geográfica, con indicación del número de hoja topográfica, sus coordenadas (Lambert o UTM) y número de la fotografía aérea en la que se encuentra incluida, como los datos generales de la zona en la que se ha tomado, con indicación de su posición topográfica, forma del terreno, pendiente, orientación, material originario, drenaje, pedregosidad, riesgo y grado de erosión, influencia humana, etc. y que figuran en los Anexos III y IV.

Por otro lado, una vez obtenida la muestra de suelo, debe ser caracterizada mediante una serie de datos que, básicamente, son los siguientes (Anexo V):

a. Color del suelo.

El color del suelo se mide mediante unas tablas de colores, las tablas Munsell, en las que vienen recogidos todos los colores posibles en los suelos y cuya denominación se realiza de acuerdo a una triple notación:

HUE (matiz) - VALUE (pureza) - CHROMA (intensidad)

El valor del Hue se extiende desde los más rojizos a los más amarillos, pasando por el siguiente orden:

10R - 2.5YR - 5YR - 7.5YR - 10YR - 2.5Y - 5Y

significando la letra R el color rojo (red) y la Y el amarillo (yellow).

Una vez definido el matiz, se busca el color más semejante al que estemos definiendo mediante la combinación de los valores del value y del chroma, por comparación con una serie de muestras de color que figuran en las tablas. Ambos datos figurarán a continuación del correspondiente al matiz, separados por una barra.

Por ejemplo, una muestra que tuviera por notación de color

7.5YR4/3, correspondería a un color pardo oscuro y otra de tipo 2.5Y3/2 sería un color pardo grisáceo muy oscuro.

El color de una muestra de suelo se deberá tomar tanto con la muestra en estado seco como en húmedo.

b. Estructura.

La estructura de una muestra de suelo, dato éste de gran importancia, viene definida con arreglo a tres términos: el grado, el tamaño y la forma.

El grado de la estructura es la intensidad de agregación y expresa la diferencia entre la cohesión dentro de los agregados y la adhesividad entre los agregados.

El tamaño de la estructura se refiere al tamaño medio de los agregados individuales, los cuales a su vez pueden adoptar diferentes formas o configuraciones.

La estructura se debe determinar cuando el contenido de humedad del suelo es "normal", es decir, cuando no se encuentra exageradamente seco o húmedo.

c. Consistencia

La consistencia de una muestra de suelo debe ser expresada refiriéndola a tres diferentes estados: en mojado, en húmedo y en seco, indicándose en cada caso diferentes características de ella.

El cálculo de la consistencia en mojado se efectúa atendiendo a dos características fundamentales: la adhesividad y la plasticidad, entendiéndose por adhesividad la cualidad por la cual los materiales del suelo se adhieren a otros objetos y por plasticidad, la cualidad por la cual el material edáfico cambia de forma al aplicarle una presión y la mantiene al suprimirse la misma.

La consistencia en húmedo y en seco se mide atendiendo a la mayor o menor coherencia del suelo, entendiéndose por coherencia a la capacidad de desmenuzamiento del suelo bajo distintas condiciones de presión.

d. Cutanes.

Los cutanes son una serie de revestimientos de arcilla que se pueden encontrar en las caras de los agregados del suelo, originados a consecuencia de los procesos de iluviación de arcilla que tienen lugar en ciertos tipos de suelos, es decir, formados por el arrastre en profundidad de la arcilla de los horizontes superiores hacia los inferiores mediante el agua. Estos cutanes también pueden ser debidos a superficies de fricción o deslizamiento, encontrándose además en las fisuras o en los poros del suelo.

En la descripción de los cutanes se debe hacer mención de su cantidad y espesor.

e. Manchas de color.

La presencia de manchas de color en una muestra de suelo puede ser muy significativa en relación con las características particulares del drenaje, por lo que deben ser descritas cuidadosamente. Esta descripción se efectúa atendiendo a tres términos fundamentales: abundancia, tamaño y contraste, debiendo igualmente anotarse los colores de las manchas.

Después de tomada y etiquetada la muestra se procede a su traslado al laboratorio donde debe ser preparada para someterse posteriormente a una serie de ensayos y análisis químicos de muy diferente tipo.

Preparación de la muestra

Obtenida la muestra por alguno de los diferentes procedimientos que se han detallado en el apartado anterior, se procede en el laboratorio a su tratamiento y preparación para el análisis. La preparación de la muestra suele incluir normalmente las operaciones siguientes: a) Secado, b) Tamizado, c) Homogeneización y d) Almacenamiento.

a) Secado.

La forma más sencilla y segura de realizar la operación del secado de la muestra consiste en extenderla sobre una bandeja, anotando en el margen de la misma el número de la bolsa o, preferentemente, el número del registro de entrada en el laboratorio y depositándola en una habitación bien ventilada o con ventilación forzada, esperando su secado hasta que llegue al equilibrio con la humedad atmosférica.

También pueden utilizarse dispositivos especiales que aceleran el secado, tales como armarios secadores con aire caliente, rayos infrarrojos, etc., pero en todos los casos ha de tenerse especial cuidado en que la temperatura máxima alcanzada no sobrepase los 35 o 40°C.

b) Tamizado.

Secada la muestra al aire y disgregados a mano los posibles terrones que pudieran existir, se pasa la muestra a través de un tamiz de acero inoxidable con luz de malla de 2 mm. de diámetro, agitando a mano hasta que no pase más suelo. Se vacía la parte restante que queda en el tamiz sin pasar sobre una tabla lisa, pasándose sin apretar demasiado un rulo de madera para desmenuzar los agregados, procurando no romper las partículas de roca que pudieran existir.

Se vuelve de nuevo al tamiz, repitiendo la operación tantas veces como sea necesario, hasta que quede aislado el material grueso de tipo rocoso o pedregoso.

El tamizado puede realizarse también mecánicamente, utilizando aparatos que eliminan totalmente el polvo y aumentan considerablemente la rapidez de la operación.

c) Homogeneización.

A continuación se pesa la fracción menor de dos milímetros y se pasa a través de un aparato mezclador o se homogeneiza a mano por el método del cuarteo. Una vez homogeneizada se introduce en una bolsa o caja de cartón a la que se pone una etiqueta en la que deben figurar una serie de datos, como el tipo de muestra (suelo natural, cultivado, pastizal,....), número de registro, profundidad de la muestra, nomenclatura del horizonte, peso de la fracción menor de dos milímetros y peso de las gravas.

Puede utilizarse una etiqueta de distinto color para cada tipo de muestra, con lo que se facilita su localización e identificación visual.

El porcentaje de elementos gruesos, con un tamaño superior a 2 mm., se calcula de acuerdo a:

$$\% > 2mm = 100 \frac{P'}{P}$$

y el de la tierra fina secada al aire, es decir, el material con un tamaño inferior a 2 mm.:

$$\% < 2mm. = 100 \frac{P - P'}{P}$$

siendo:

P' el peso, en gr., de los elementos gruesos
P el peso, en gr., de la muestra

d) Almacenamiento.

Debe realizarse ordenado, en una habitación bien ventilada, fresca y seca.

Las muestras especiales, que necesitan su análisis en estado fresco, deben desecharse una vez utilizadas o almacenarlas por separado.

Todo almacén de muestras ha de renovarse, una vez pasado un plazo prudencial de tiempo, ya que las muestras envejecen y el estado de las mismas evoluciona con el tiempo.

Toma y preparación de muestras para estudios especiales

Si hasta ahora se ha procedido a describir la toma y preparación de muestras para lo que podemos denominar como análisis o ensayos de rutina, existen otros procedimientos específicos para determinadas técnicas que serían imposibles de realizar siguiendo el método descrito precedentemente.

Un primer caso se presenta cuando se trata de efectuar una serie de ensayos que nos midan las características físicas de las muestras que vayamos a obtener, para lo que una toma de muestras

realizada de la forma habitual, introduciéndola en una bolsa etiquetada, sería inservible ya que se modificarían las características de las mismas durante el transporte al desmenuzarse.

Para evitarlo, la toma de muestras se efectúa mediante un cilindro de acero o "tocho", con diámetro variable aunque normalmente es de unos 5 cm. y una longitud que oscila entre 5 y 10 cm., que se introduce en el suelo. En el caso de que éste se encuentre húmedo es relativamente fácil su introducción dando suaves golpes con un martillo de madera, pudiéndose, en caso contrario, humedecer previamente el suelo. Una vez extraído, se tapa por ambos extremos y se transporta al laboratorio.

Este sistema de extracción de muestras de suelo presenta la ventaja de que pueden tomarse tanto en sentido vertical como horizontal o inclinado, sin que la muestra sufra ningún deterioro, representando fielmente las condiciones naturales.

Además de las muestras destinadas al estudio de las características físicas del suelo, puede ser necesario efectuar otros tipos de estudios que requieran una toma de muestras realizada de forma especial, con objeto de que no se alteren las características naturales que van a ser medidas o consideradas de forma especial.

En primer lugar examinemos el caso de la toma de muestras para el estudio micromorfológico, en el que no sólo se requiere que la muestra no se disturbe sino que, además, debe conocerse su orientación en el propio terreno.

Siendo ésta una técnica costosa, difícil y larga, es conveniente que se aplique a muestras en las que sean bien conocidos no sólo la procedencia y situación exactas, sino también la representatividad de las mismas. Es decir, una muestra destinada al estudio micromorfológico deberá proceder de un perfil que se encuentre situado en una posición fisiográfica con una topografía que sea la que más frecuentemente ocupe el suelo a estudiar, procurando huir de aquellas posiciones de topografía extrema y escasamente representativa.

Los materiales coherentes, poco pedregosos y blandos se muestrean directamente con la caja de muestreo. Esta es de forma paralelepípedica, cuyas dos caras mayores son desmontables para permitir la penetración del material y comprobar el llenado de la caja. Este formato, ideado por un investigador austriaco llamado Kubiena, suele usarse en dos tamaños: el original, de 7.5 x 5.5 x 3.5 cm. y el de Jongerius, de 15 x 8 x 5 cm., para muestras de gran tamaño. Tanto unas como otras se construyen en una lámina de metal maleable, bien hojalata o aluminio.

Con estas cajas se realiza el muestreo, introduciéndolas directamente en la pared del perfil del suelo o, ayudando su penetración con un cuchillo.

Una vez llena la caja se cierra y se sellan las tapas con cinta adhesiva que impida la pérdida de agua y el consiguiente movimiento de la muestra en el interior de la caja durante su

transporte. En las paredes exteriores de la caja deben escribirse los datos de la muestra, como número del perfil, horizonte, número de la muestra, etc. y su orientación con respecto a la pared del perfil.

Los materiales friables o sueltos se fijan previamente al muestreo, impregnándolos con una mezcla 1:1 de barniz de celulosa y acetona o con unos 50 a 70 ml. de Bedacryl 277 diluido en agua a 1/3, que se vierten sobre el bloque que se quiere muestrear, dejándolo percolar. De esta forma, a las 24 horas se puede cortar un bloque coherente.

Cualquiera que sea el método empleado, debe ponerse especial cuidado en hacer el transporte al laboratorio de forma que las muestras no sean golpeadas ni sacudidas.

En el laboratorio, el primer paso que hay que dar es la desecación total de la muestra, ya que las resinas de poliéster no endurecen en presencia de agua. La desecación se realiza en estufa a una temperatura entre 80 y 105°C, con ventilación forzada. Esta temperatura alta no causa modificaciones en la microestructura aunque quizá sea mejor secar al aire las muestras.

Las muestras secas, de una u otra forma, se colocan en los recipientes donde se va a hacer la impregnación, acompañados por una etiqueta que sirva para identificar la muestra y que indique la dirección de la misma.

Una vez en el recipiente adecuado, las muestras quedan preparadas para su impregnación, operación imprescindible de endurecimiento al ser el suelo un material friable que, en su estado natural, es incapaz de sufrir el proceso de preparación sin destruirse. Se han venido empleando muchos y diferentes métodos y materiales para conseguir el endurecimiento de la muestra, siendo las resinas de poliéster las mejores y las más ampliamente utilizadas.

El proceso de endurecimiento consiste en la polimerización de las moléculas de resina, poniéndose en un recipiente la resina a la que se añade el disolvente y se mezcla bien con una varilla. Se añade a continuación el acelerador medido con una pipeta y se mezcla hasta su total interposición, lo que se comprueba fácilmente por el color morado del producto. Más tarde se añade el catalizador y se mezcla completamente.

Una vez seca la muestra, se coloca en la placa del desecador, dejándose caer el líquido que rellena el recipiente de la muestra hasta que ésta queda cubierta por 1.5 cm. aproximadamente de plástico. Si a consecuencia de la evaporación llegaran a aflorar las muestras se volverían a rellenar hasta que no haya más descensos de nivel. Para acelerar el endurecimiento se colocan las muestras en una estufa a 35°C durante dos días. Una vez endurecido el bloque, se saca de la caja.

Para realizar el corte se puede utilizar cualquier tipo de sierra comercial que tenga un disco con tamaño suficiente para admitir el bloque que se desea cortar.

Durante el corte debe refrigerarse intensamente el material con un líquido no polar que sirva además como lubricante. No se emplea agua por que oxida la maquinaria y fundamentalmente porque causa hinchamientos a los minerales de la arcilla y a la materia orgánica, incluso aún cuando están completamente impregnados.

A pesar de que diferentes autores aconsejan cortar las láminas con un espesor de 5 a 8 mm. a partir del bloque de la muestra, parece preferible dejar el bloque con mayor espesor, que impida el alabeamiento si no se hace todo el proceso durante el mismo día.

A continuación viene la etapa de desbaste cuyo objeto es eliminar todas las irregularidades que se hayan producido en la superficie de la muestra durante el proceso de corte. Este proceso finaliza cuando se ha conseguido una superficie plana y exenta de hoyos, rayas y relieve intergranular.

Ejerciendo una presión uniforme y suave se frota el bloque sobre una lámina gruesa de vidrio o plexiglás en la que se ha puesto una mezcla de polvo abrasivo y líquido lubricante, como aceite, keroseno, etc.

Como abrasivo se utiliza el óxido de aluminio que mantiene bien el tamaño de grano y disminuyen los riesgos de que se produzca rayas o arrancamientos. Se utiliza una secuencia de tamaño de grano se suele ser: 220, 320, 600 y 1000, pudiendo evitarse el uso de la 220 si la sierra de corte deja una huella mínima.

Existen también máquinas para realizar este trabajo, bien de las de tipo de disco giratorio o de las denominadas rectificadoras de superficies planas, con las que se consiguen buenos resultados.

La siguiente etapa en la preparación de la muestra consiste en el pulimentado. El objeto del mismo es conseguir una superficie completamente suave en la que haya desaparecido toda huella dejada por los granos de esmeril de mayor tamaño. Con esta práctica se consigue una mejoría importante de la calidad final de la preparación, trabajándose en plato giratorio a 125-250 revoluciones por minuto.

A continuación se realiza el montaje de la lámina sobre el portaobjetos, colocándose el bloque con su cara pulida hacia arriba y con la ayuda de una varilla de vidrio se extiende un poco la mezcla para montar, cuidando que los posibles huecos o grietas existentes queden bien llenos de mezcla sin que haya burbujas de aire atrapadas en su interior, dejándose en reposo unas 24 horas.

La muestra montada se corta en una lámina de unos 2 mm. de grueso y después se procede a desbastarla, en primer lugar dándole un acabado grueso hasta llegar a un espesor de unas 40 ó 50 μ y posteriormente el acabado fino hasta alcanzar las 30 μ de espesor.

Mezcla para montar
(tiempo de gel 1 hora 30 minutos a temperatura ambiente)

Resina.....10 cc
Catalizador..... 0.2 cc
Acelerador..... 0.1 cc

A temperatura por encima de los 22°C se usa la mitad de catalizador y acelerador

Una vez pulida y limpia se extiende el plástico de montaje de forma similar a como se hizo para pegar el bloque a la lámina portaobjetos, se coloca el cubreobjetos y, una vez seca, la preparación queda lista para su observación al microscopio.

El análisis mineralógico de las muestras de suelo puede proporcionar en muchos casos una serie de indicaciones precisas sobre la naturaleza del mismo o de los procesos de contaminación que ha sufrido, caracterizar materiales, establecer el grado de edafización del suelo, etc.

Si bien la mineralogía del suelo puede llegar a apreciarse en la lámina delgada obtenida mediante la técnica precedente, es conveniente conocer otra técnica que se basa en el reconocimiento de los minerales en grano, tanto densos como ligeros.

Para su realización se parte del material obtenido por el método convencional, aunque sin pasar por el rodillo con objeto de evitar cualquier posible rotura de los minerales, tamizándolo previamente por malla de un milímetro, para desembarazarle de la arena más gruesa y obtener así una primera clasificación homogénea.

De esta arena tamizada se toman unos 20 gr. y se lava en cápsula de porcelana abundantemente en agua corriente, decantando varias veces para eliminar la porción arcillosa que pudiera contener, hasta que el agua quede clara. Esta arena lavada se seca en estufa y se tamiza nuevamente por una malla de 0.5 mm., quedándonos para el estudio con una cantidad de muestra próxima a los 10 gr.

Se trata esta cantidad con ClH para eliminar los carbonatos y los hidróxidos de hierro que con tanta frecuencia recubren los granos minerales, enmascarando sus características y dificultando su reconocimiento.

Se vuelve a lavar nuevamente la muestra con agua y se pone a secar en la estufa a una temperatura entre 105 y 110°C, pesando nuevamente la muestra a continuación con objeto de averiguar la cantidad de carbonatos e hidróxidos atacados.

De esta forma llegamos a obtener una arena limpia y dispuesta para su tratamiento por un líquido denso que permita su separación en dos fracciones: "pesada" y "ligera".

Entre los líquidos densos que se utilizan más

frecuentemente, es el bromoformo el más empleado, que presenta un peso específico próximo a 2.9 (2.88 a 18°C de temperatura).

Se procede vertiendo sobre el embudo separador provisto de llave el bromoformo hasta la mitad del embudo, dejando caer sobre él la cantidad de arena limpia que deseemos, residuo de los tratamientos anteriores, revolviendo bien la arena en el seno del bromoformo, con varilla de vidrio y movimiento circulante. A continuación se deja reposar hasta que los minerales de peso específico superior al del bromoformo se depositen sobre la llave perforada, y abriendo ésta, los minerales "densos" o "pesados" caen a la capsula colocada al efecto.

La fracción "pesada" recogida en la cápsula se lava con alcohol limpio contenido en un frasco lavador y se seca a la temperatura ambiente, quedando dispuesta para el montaje de las preparaciones.

La fracción "ligera", es decir, la que quedó en el embudo separador, se lava también con alcohol en el mismo embudo, abriendo después la llave para que caiga el residuo "ligero" junto con la mezcla de bromoformo y alcohol a un embudo con filtro colocado debajo del separador, filtrándose la mezcla que se recoge en un frasco mientras que queda sobre el filtro el material ligero que, junto con el propio filtro, se depositará en una cápsula para su posterior secado en la estufa.

Obtenida la separación de las fracciones "ligera" y "pesada" se procede a pesar la más abundante y se haya el peso de la otra por diferencia, obteniendo así la relación en que se encuentran ambas fracciones o, para mayor exactitud, se pesa cada una independientemente.

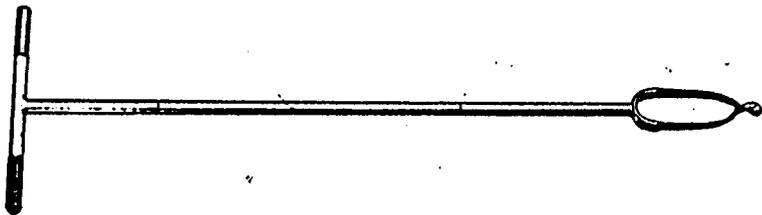
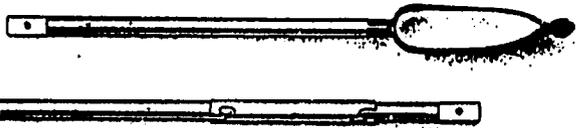
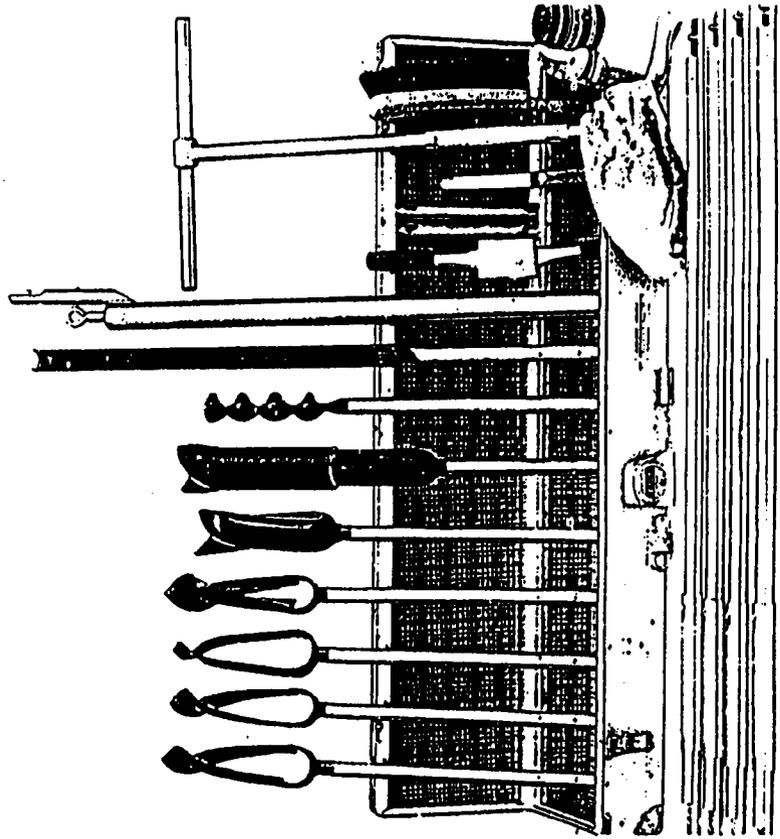
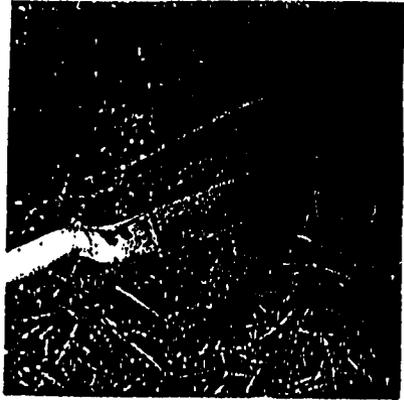
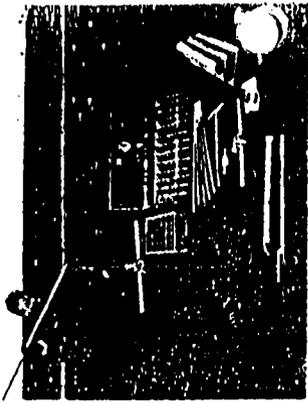
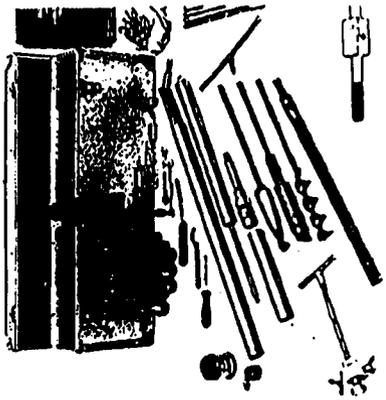
Para el estudio de la muestra al microscopio, que ya estaba separada en sus dos fracciones, se procede al montaje de los granos minerales sobre un portaobjetos en un medio diáfano como es el Bálsamo del Canadá, para lo que se dejan caer con la ayuda de un pincel los granos minerales sobre una gota de bálsamo colocada previamente sobre un portaobjetos. Se distribuyen con una aguja enmangada los granos, colocando el porta sobre una placa eléctrica hasta que el bálsamo haya adquirido la consistencia necesaria para que quede bien fija la preparación al colocar el cubreobjetos, debiéndose este endurecimiento a la evaporación del xilol del bálsamo.

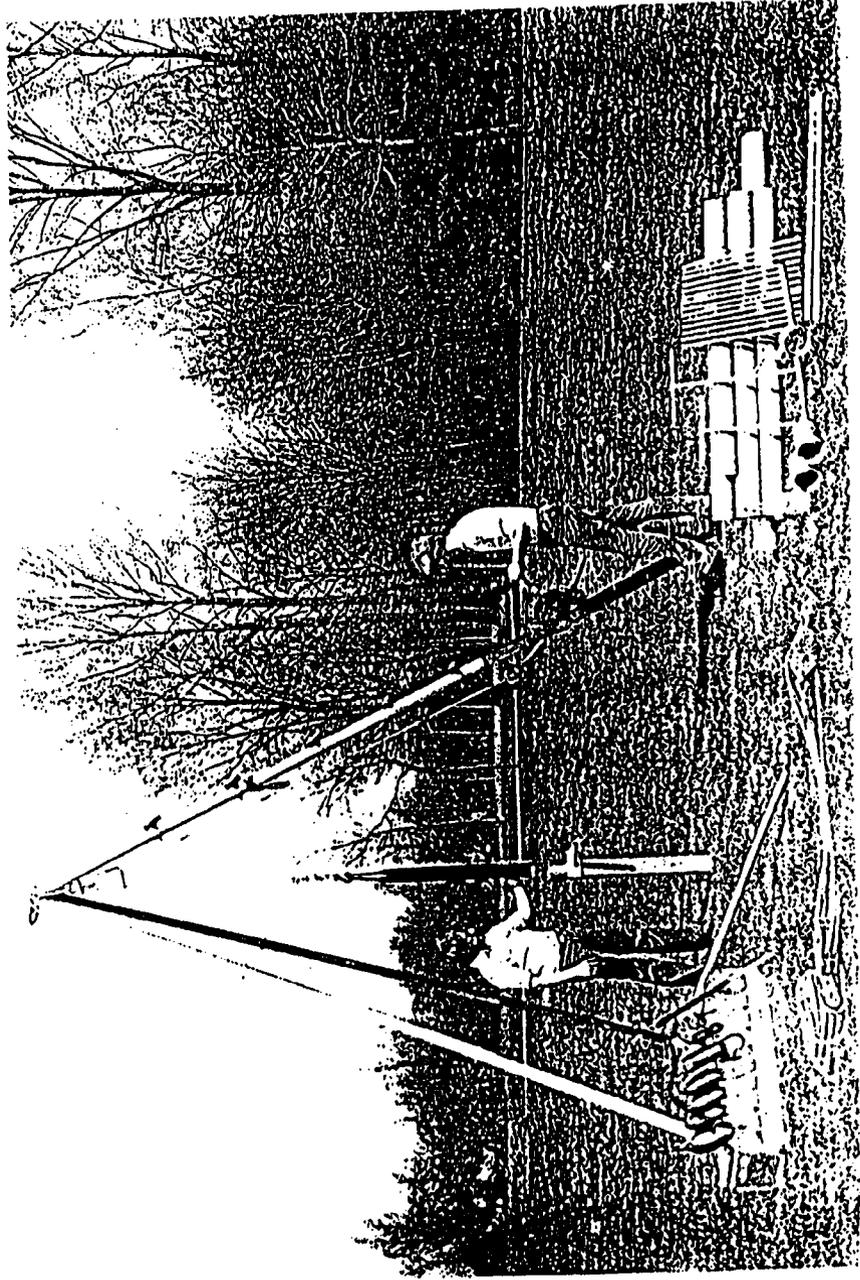
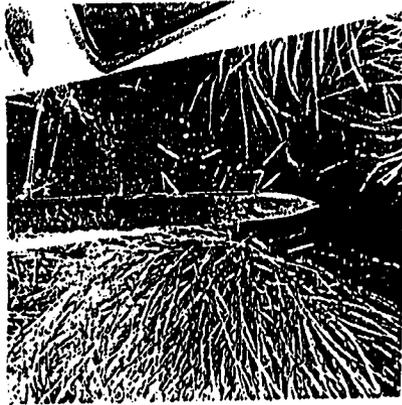
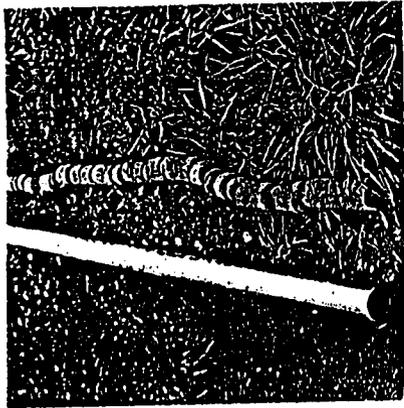
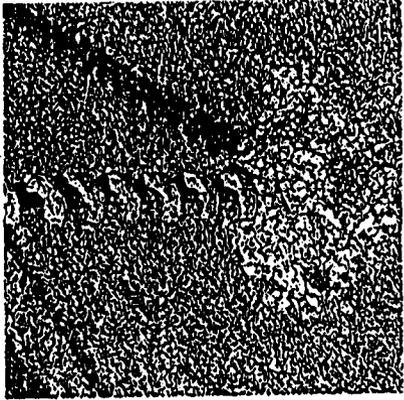
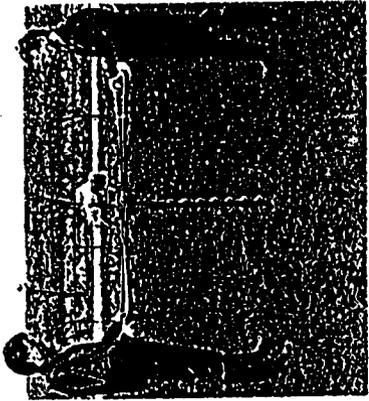
Una vez cubierta la preparación se retira de la placa y se deja enfriar, procurando en esta operación que no queden burbujas y si los bordes del cubre quedasen con un reborde excesivo de bálsamo se procede a limpiarlos con xilol.

Esta técnica en el montaje de preparaciones se aplica para los minerales "densos", ya que las fracciones ligeras suelen estudiarse en preparaciones volantes, incluyendo los granos minerales en nitrobenzol o en otras mezclas como la de nitrobenzol y clorobenzol en las proporciones de 10.5 a 4 cc, donde cuarzos y feldespatos, los minerales más frecuentes de esta fracción ligera, quedan perfectamente resaltados.

BIBLIOGRAFIA

- BAIZE, D. 1988. Guide des analysis courantes en pédologie. INRA. 172 p. París.
- ETCHEVEHERE, H. 1960. Normas de reconocimiento de suelos. Buenos Aires.
- GUITIAN OJEA, F. 1962. Técnicas de análisis de suelos. Experiencias de campo. 244 p. Santiago de Compostela.
- MINISTERIO DE AGRICULTURA, PESCA Y ALIMENTACION. 1986. Métodos oficiales de análisis. Tomo III. Dirección General de Política Alimentaria. 532 p. Madrid.
- MUNSELL SOIL COLOR CHARTS. 1975. Munsell color. Baltimore. Maryland.
- PEREZ MATEOS, J. 1965. Análisis mineralógico de arenas. Métodos de estudio. Manuales de Ciencia Actual, nº 1. C.S.I.C. 265 p. Madrid.
- SABBE, W.E. and MARX, D.B. 1987. Soil sampling: spatial and temporal variability. En (J.R.Brown, ed.): Soil testing: sampling, correlation, calibration and interpretation. Soil Sci. Soc. of Am. Special Publication nº 21. Madison. 144 p. USA.
- SOIL CONSERVATION SERVICE. 1972. Soil survey laboratory methods and procedures for collecting soil samples. U.S. Dep. of Agriculture. Washington D.C. 90 p. USA.





INSTITUTO NACIONAL DE EDAFOLOGIA Y AGROBIOLOGIA

JOSE MARIA ALBAREDA - C. S. I. C.

Perfil número Fecha:

Nombre local del suelo:

Clasificación general:

Autor(es): Símbolo:

Provincia de Situación:

.....

Hoja topográfica n.º Coordenadas: Foto n.º

Altitud: Posición fisiográfica:

Forma del terreno circundante:

Microtopografía:

Pendiente: Orientación:

Vegetación:

Uso:

Clima:

Material originario:

Drenaje:

Condiciones de humedad:

Profundidad de la capa freática:

Pedregosidad: Afloramientos rocosos:

Erosión: Salinidad:

Influencia humana:

ANEXO IV

PERFIL..... Fecha Autores..... Hoja topográfica.....
 Situación..... Altitud en mts.

COORDENADAS: (X)..... (Y) Fotografía n°.....

CLASIFICACION DEL SUELO (FAO).....

POSICION FISIOGRAFICA

FORMA DEL TERRENO CIRCUNDANTE

meseta	pend. convexa	fondo de valle	Llano o casi llano (<2%)	Colinado (16 - 30%)
cumbre	pend. cóncava	planicie	Ondulado (2 - 8%)	Fuert. socavado (>30%)
depresión	terrazza	llanura aluvial	Fuert.ondulado (8 - 16%)	Montañoso

MICROTOPOGRAFIA

ondulaciones	formas de erosión dif.	gilgai	ESPESOR REAL DEL SUELO	
depresiones	paleocanales - p.cauces	surcos		ESPESOR EFECTIVO "
dolinas-ovalas	terrazas de soliflucción	lapiaz		

PENDIENTE DE LA SUPERFICIE DONDE SE TOMO EL PERFIL

llana o casi llana (0 - 2%)	mod. acentuada (9 - 15%)
suave (3 - 5%)	acentuada (16 - 25%)
moderada (6 - 8%)	muy acentuada (25%)

DRENAJE

- bien drenado
- mod. bien drenado
- imperfectamente drenado
- pobremente drenado
- con nivel freático elevado, to do el año.

CONSISTENCIA DEL MATERIAL SUBYACENTE

no consolidado	mod. consolidado
muy lig. consolid.	fuert. consolidado
lig. consolidado	muy fuert. consol

PEDREGOSIDAD SUPERFICIAL

cubre	menos del 0,01 % de la superf.
"	del 0,01 al 0,1% " "
"	del 0,1 al 3% " "
"	del 3 al 15% " "
"	del 15 al 90% " "
"	del 90% en adelante

RIESGOS DE EROSION

GRADO DE EROSION

- sin riesgos	- nulo
- ligeros	- ligero
- moderados	- moderado
- elevados	- severo
- muy elevados	- muy severo

AFLORAMIENTOS ROCOSOS

cubre	menos del 2% de la superficie
"	del 2 al 10% " " " "
"	del 10 al 25% " " " "
"	del 25 al 50% " " " "
"	del 50 al 90% " " " "
"	más del 90% " " " "

DISPONIBILIDAD DE AGUA EN EL SUELO

- sin deficiencias en todo el año
- con deficiencias en el periodo seco estival
- con deficiencias en verano y parte de otoño y primav.
- con deficiencias en verano y periodos largos de otoño y primavera.
- con deficiencias durante casi todo el año.

INFLUENCIA HUMANA

- labores de cultivo
- labores de roturación
- labores de subsolado
- áreas irrigadas
- drenajes artificiales
- terrazas artificiales
- restos de incendio y carbon
- áreas urbanas y urbanizació
- otros tipos de activ. human

INUNDACIONES

- sin inundaciones o inundaciones ocasionales
- inundaciones poco frecuentes pero probables
- inundaciones frecuentes y regulares
- inundaciones frecuentes e irregulares

CAPA FREATICA

- afecta a los primeros 30 cms. todo el año
- " " " " 30 cms. sólo en épocas húmedas
- " entre los 30 y 150 cms. primeros.
- " " los 30 y 150 cms.sólo en épocas húmedas
- no afecta a los primeros 150 cms.
- requiere información hidrogeológica. Puede afectar a mayor profundidad de 150 cms.

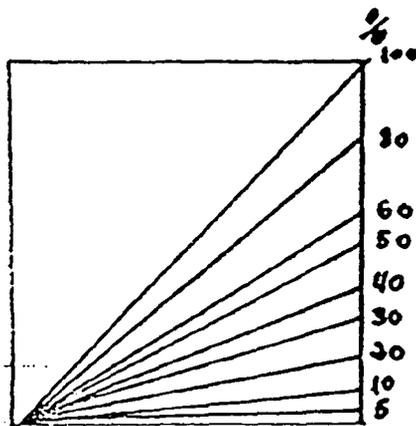
ORIENTACION

norte	sur
noreste	sureste
norroeste	suroeste
este	oeste

ANEXO V

HOR..... Prof. en cms..... COLOR EN SECO..... COLOR EN HUMEDO.....

ESTRUCTURA	<u>grado</u>	<u>tamaño</u>	<u>forma</u>	<u>RAICES</u>	
	sin estructura débil moderada fuerte	muy fina fina mediana gruesa muy gruesa	laminar prismática columnar en bloques angulares en bloques subangulares	<u>cantidad</u>	<u>tamaño</u>
CONSISTENCIA	<u>en mojado</u>	<u>en húmedo</u>	<u>en seco</u>	<u>CUTANES</u>	
	no adherente - no plástico lig. adherente - lig.plástico. adherente - plástico muy adherente - muy plástico.	suelto muy friable friable firme muy firme extrem. firme	suelto blando lig. duro duro muy duro extrem. duro	<u>espesor</u>	<u>cantidad</u>
<u>MANCHAS DE COLOR</u>					
<u>tamaño</u>	<u>abundancia</u>	<u>contraste</u>			
pequeñas: < 5 mms. medianas: 5 - 15mms grandes: > 15 mms.	pocas: < del 2% superf. frecuentes: 2 - 20% " muchas: > 20% "	indistintas: (se reconocen difícilmente) definidas: (se pueden distinguir) destacadas: (muy visibles)			
<u>LIMITE ENTRE HORIZONTES</u>					
<u>ancho</u>	<u>topografía</u>				
brusco: < 2 cms. neto: entre 2 y 5 cms. gradual: " 5 y 12 cms. difuso: > 12 cms.	plano ondulado: bolsones más anchos que profundos irregular: " más profundos que anchos interrumpido: límite no continuo				



inclinación de las pendientes

OBSERVACIONES:

**Ensayos para la caracterización físico-química de las
muestras en contaminación de suelos**

Luis Alcalá del Olmo

Los métodos empleados por vía húmeda se llevan a cabo mediante el Densímetro de Bouyoucos y mediante la Pipeta de Robinson.

Ambos métodos están basados en la conocida ecuación de Stokes:

$$x = \Theta / (t)^{1/2}$$

siendo:

$$\Theta = 1000 \left[\frac{30\eta h}{g(P_s - P_l)} \right]^{1/2}$$

que relaciona el diámetro de las partículas (x) con el tiempo de caída (t) y un parámetro Θ que no es constante durante el proceso de sedimentación ya que la profundidad de inmersión del densímetro es variable. <h> representa el espesor vertical de la zona a partir de la superficie de la suspensión que está libre de partículas inferiores a un determinado diámetro (x) después de un tiempo de sedimentación t.

Mediante el densímetro se mide la densidad de la suspensión del suelo (φ) que está relacionada con la concentración de partículas en dicha suspensión (c) mediante la fórmula:

$$\varphi = P_l + \frac{c}{1000} \left(1 - \frac{P_l}{P_s} \right)$$

en donde los valores de P_l y P_s son las densidades del líquido y de las partículas respectivamente. La escala del densímetro puede estar calibrada en unidades de concentración, para valores dados de P_l y P_s .

Igualando h a la distancia en centímetros desde la superficie de la suspensión hasta el centro del bulbo del densímetro, es posible relacionar los valores de h con las lecturas del densímetro L, haciendo $\hat{\Theta}$ una función de L. Esta relación se puede observar en el Anexo I para el densímetro ASTM. Dicha tabla está basada en la ecuación de Stokes, usando los siguientes valores de las constantes:

η = viscosidad del agua a 30°C = 0.008007 poise

P_l = densidad de una solución de Calgon al 0.5% = 0.99949 g/ml

P_s = densidad de la partícula = 2.650 g/ml

g = 980.7 cm/seg²

La constante 1000 es el factor de conversión del diámetro de las partículas de mm. a micras.

Calibrar cada densímetro de la siguiente forma: se añaden 100 ml. de la solución de calgon a la probeta y se agraga agua destilada hasta enrasar la señal de 1 litro. Mezclar la solución y esperar hasta que alcance la temperatura ambiente. Tomar la

temperatura con cuidado, sumergir el densímetro en la solución y determinar la lectura de la escala en el borde superior del menisco que rodea al vástago del densímetro.

Pesar 40.0 gr. de suelo para la determinación de la textura y una cantidad similar para la determinación del peso seco. Desechar la segunda muestra en una estufa a 105° y pesarla de nuevo. Colocar la primera muestra en un vaso de 600 ml. y añadir 100 ml. de la solución de calgon y unos 400 ml. de agua destilada, dejando que se empape durante un mínimo de diez minutos.

Transferir la suspensión al vaso dispersador de la batidora usando el chorro de un frasco lavador con agua destilada para arrastrar toda la muestra. Batir la suspensión durante cinco minutos y transferir a la probeta, enrasando con agua destilada hasta alcanzar 1 litro.

Colocar la probeta en el banco de sedimentación y anotar la temperatura de la suspensión. Se introduce el émbolo en la probeta y se procede a moverlo de arriba a abajo para mezclar bien la suspensión. A continuación se saca el émbolo inclinándolo ligeramente sobre la superficie de la suspensión para dejar caer las gotas de ésta adheridas, anotando el tiempo inmediatamente. Añadir una gota de alcohol amílico en el caso de que la superficie estuviera cubierta de espuma y mezclar de nuevo si fuese necesario. Una vez que se ha tomado nota del tiempo la suspensión ya no se puede volver a mezclar.

Se introduce el densímetro con cuidado en la suspensión y después de 30 segundos a partir del tiempo anotado leer la escala siguiendo el procedimiento descrito y anotar la lectura. Sin sacar el densímetro hacer otra lectura cuando el tiempo transcurrido sea de 60 segundos. Hacer lecturas consecutivas a los 3, 10, 30 y 90 minutos y un tiempo superior a las cinco horas.

Para cada lectura se calcula la concentración de la suspensión expresada en g/l y los porcentajes acumulados.

Concentración de la suspensión: $C = L - L'$

Porcentajes acumulados: $P = 100 C/P'$

siendo: L = lectura del densímetro

L' = lectura de calibración del densímetro

P' = peso seco del suelo en g/l. de la suspensión

El cálculo del tamaño correspondiente de las partículas o su diámetro se realiza mediante la ecuación:

$$x(\mu) = \theta / (t)^{1/2}$$

donde t es el tiempo de sedimentación y θ se obtiene de la tabla del Anexo I en función de las lecturas observadas L (no corregidas).

Estos tamaños de las partículas han de corregirse cuando

ENSAYOS PARA LA CARACTERIZACION FISICO-QUIMICA DE LAS MUESTRAS EN CONTAMINACION DE SUELOS

Los problemas de contaminación de suelos a consecuencia de la incorporación al mismo de una serie de sustancias tóxicas de muy difícil eliminación, se han incrementado considerablemente durante el último siglo debido al importante desarrollo industrial y urbano que ha tenido lugar en las áreas más desarrolladas del planeta.

Los productos que son susceptibles de causar la contaminación de los suelos son de muy variada naturaleza y procedencia pero los más frecuentes son los metales pesados, que pueden llegar y acumularse en el suelo de manera muy diversa. En primer lugar, estos metales pesados llegan al suelo a consecuencia de los procesos naturales de meteorización de las rocas, los cuales a su vez son los formadores del propio suelo, luego la propia formación de un suelo ya lleva implícito en sí mismo un contenido, mayor o menor, de metales pesados. Pero esto no podemos considerarlo como un proceso de contaminación "sensu estricto" sino que la contaminación verdadera y más importante es la que se origina a consecuencia de diversos procesos de la actividad humana que, actuando sobre el suelo directa o indirectamente, terminan por contaminarlo, bien mediante la adición de fertilizantes o bien mediante pesticidas (herbicidas, fungicidas, etc.), aguas de riego, por emisiones atmosféricas, etc.

El suelo es una importante barrera geoquímica para los metales pesados, es decir, se puede contaminar con bastante facilidad pero, por el contrario, los mecanismos de liberación de los mismos son muy lentos, más que en la atmósfera o el agua, lo que hace que alcancen suma trascendencia.

Estos productos o minerales contaminantes una vez depositados en el suelo se concentran inicialmente en los horizontes superficiales, donde suelen permanecer en la mayoría de los casos entre los 0 y 25 cm. de profundidad, aunque en otros descenden a mayores profundidades. En general, la movilidad de los metales pesados en el suelo depende en gran medida de las características del mismo, características que deben ser conocidas en todo trabajo que se efectúe sobre contaminación de suelos, llevándose a cabo una serie de determinados ensayos sobre unas muestras previamente recogidas en el campo, mediante alguna de las diferentes técnicas existentes.

Textura

Un ensayo de gran importancia es el del cálculo de la textura de la muestra, es decir, su constitución granulométrica, dada la influencia que la distribución respectiva de arenas, limos y arcillas va a tener sobre su capacidad potencial de contaminación por diversos medios, pudiéndose predecir, en líneas generales, que un suelo en el que predominen las fracciones finas frente a las gruesas será potencialmente más fácil de contaminar que en el caso opuesto, al ser peor su drenaje y quedar más

fácilmente retenidas las partículas contaminantes.

Para medir la constitución granulométrica de una muestra de suelo, existen diversos procedimientos que vamos a repasar con cierto detalle. En primer lugar, podemos hacer una diferenciación previa entre los ensayos efectuados por vía seca o por vía húmeda.

Los primeros, especialmente adecuados para aquellas muestras en las que el porcentaje de la fracción arenosa sea muy abundante, consisten en la realización de un tamizado mediante una serie de tamices superpuestos. Para ello se procede a lavar 100 gr. de muestra sobre un tamiz de 0.05 mm. con objeto de eliminar el limo y la arcilla, ya que su presencia en la muestra contribuiría a falsear los resultados, al causar una cierta obstrucción en la malla de los tamices con lo que ciertos tamaños finos de arena verían dificultado su descenso hasta el tamiz correspondiente a su tamaño.

Una vez seca la muestra de la que se ha eliminado el limo y la arcilla, se introduce en el tamiz superior de la columna, con una luz de malla de 2 mm., procediéndose a su agitado por vibración durante unos diez minutos. Posteriormente, se extrae la arena depositada en cada uno de los tamices, procediéndose a su pesado mediante una balanza de precisión. La suma de los pesos correspondientes a cada uno de los tamices más la pérdida experimentada por lavado deberá, lógicamente, ser de 100 o una cantidad muy aproximada ya que siempre hay alguna pérdida por insignificante que sea durante el desarrollo de la técnica.

Esta técnica descrita tiene especial interés en el trazado posterior de las curvas acumuladas, muy utilizadas en los estudios sedimentológicos de los materiales arenosos, ya que proporcionan indicaciones de gran valor sobre la génesis y modificaciones posteriores sufridas por los materiales estudiados.

Más frecuentemente utilizados son los ensayos de textura realizados por vía húmeda, así denominados por requerir que las partículas del suelo estén dispersadas en una solución acuosa. La agitación del suelo en una solución alcalina diluida de metafosfato sódico suele ser suficiente, en muchos casos, para la dispersión de todos los agregados del suelo. Sin embargo, los suelos que contienen cantidades considerables de sales fácilmente solubles, tales como yeso, o abundante materia orgánica, pueden resistir la dispersión a menos que se eliminen previamente dichos componentes. La eliminación de la materia orgánica puede realizarse tratando el suelo con peróxido de hidrógeno y subsecuente filtración y lavado con suficiente agua.

La efectividad de los agentes dispersantes depende de la absorción de sodio que desplace a otros cationes absorbidos con el consiguiente desarrollo de fuerzas eléctricas de repulsión entre las partículas del suelo. Las mezclas de metafosfato y carbonato sódico son particularmente efectivas y han hecho posible la dispersión de suelos calizos sin eliminación previa de los carbonatos alcalino-térreos.

la temperatura es diferente de 30°C, multiplicándola por un factor <f> que se da en la tabla del Anexo II en función de la temperatura.

$$x' = f.x$$

Las fracciones de suelo menores de 2 mm. analizadas se denominan de la siguiente forma por el sistema internacional (Atterberg) y por el Departamento de Agricultura de los EE.UU. (U.S.D.A.)

Sistema USDA		Sistema Internacional	
Fracción	mm.	Fracción	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

En el Anexo III se da el triángulo de clasificación de suelos por texturas del U.S.D.A.

El método de la pipeta para el análisis de la textura está basado en el hecho de que la sedimentación elimina en una zona de profundidad h y en un tiempo t , todas las partículas cuyas velocidades de sedimentación sean mayores de h/t , mientras que las partículas que tengan velocidades de sedimentación inferiores a la citada se mantienen en dicha zona a la concentración original. El muestreo de un pequeño volumen de la suspensión a la profundidad h después de un tiempo de sedimentación t proporciona una muestra en la que todas las partículas de diámetro mayor que x (según se determina por la ecuación de Stokes) han sido eliminadas mientras que todas las partículas más finas están presentes en la muestra a la misma concentración que en la suspensión original. La muestra tomada a la profundidad h ha sido "tamizada" por sedimentación, de tal manera que la relación del peso W de las partículas presentes en la muestra después de un tiempo de sedimentación t dividido por el peso W_0 de las partículas inicialmente presentes en el mismo volumen de la suspensión inicial, es igual a $P/100$ donde P es el porcentaje en peso de las partículas con un diámetro menor que x .

Para proceder al análisis de la textura mediante la pipeta se debe proceder en primer lugar a la eliminación de la materia orgánica y de la materia mineral disuelta.

Eliminación de la materia orgánica.

Se ponen unos 10 gr. de muestra de suelo secada al aire, sin partículas mayores de 2 mm., en un vaso electrolítico Pyrex de precipitados, a los que se añaden 50 ml. de agua y, después, unos cuantos mililitros de agua oxigenada. A continuación se cubre el vaso de precipitados con un cristal de reloj. En el caso de que se produzca una reacción violenta se repite periódicamente el tratamiento en frío con agua oxigenada hasta que no se produzca espuma a consecuencia de la reacción. Se calienta el

vaso de precipitados hasta, aproximadamente, 90°C sobre una plancha eléctrica, para ir añadiendo posteriormente cantidades de 5 ml. de agua oxigenada, a intervalos de 45 minutos, hasta que quede totalmente destruida la materia orgánica, constatándolo visualmente. El exceso de agua oxigenada que tengamos en el vaso se eliminará continuando el calentamiento durante 30 minutos más.

Eliminación de la materia mineral disuelta.

Después del tratamiento con agua oxigenada, se coloca el vaso de precipitados en un bastidor, añadiéndose unos 150 ml. de agua mediante un chorro lo suficientemente fuerte como para que la muestra quede bien agitada. La suspensión se filtra mediante un filtro Pasteur-Chamberlain corto de finura "F". Por regla general, son suficientes cinco lavados y sus filtrados consiguientes, excepto en el caso de que los suelos contengan mucho yeso con partículas gruesas. Se retira el material de la muestra de suelo que haya quedado adherido al filtro ejerciendo una suave presión en la parte posterior.

A continuación se pone la muestra en un horno a 105°C para su secado, enfriándose posteriormente en un desecador para pesarla a continuación con una precisión de hasta tres decimales. Se pasa la muestra a una botella centrífuga para dispersión y regístrase el peso del vaso de precipitados secado al horno. Se utiliza el peso calculado de la muestra tratada con agua oxigenada y secada al horno como peso base para el cálculo de los porcentajes de las diversas fracciones.

Dispersión de la muestra.

A la muestra se le añaden 10 ml. de metafosfato sódico como agente dispersante, transfiriéndose todo a una botella de vidrio Pyrex de 0.25 l., utilizando un embudo y un chorro de agua y ajustando el volumen a 0.20 l. Se tapa la botella y se procede a agitarla durante varias horas en un agitador automático a unas 120 oscilaciones por minuto.

Separación de las arenas del limo y de la arcilla.

La muestra ya dispersada se lava sobre un tamiz de malla 300, haciendo pasar el limo y la arcilla por el tamiz hasta un cilindro de alrededor de un litro, evitando utilizar chorros de agua para lavar la muestra, sino que se golpeará suavemente la abrazadera del tamiz con la palma de la mano para facilitar el lavado y la mejor separación de las fracciones. Se continúa lavando hasta que el volumen de 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.

Es importante lavar todas las partículas de menos de 20 μ a través del tamiz. Se lavan las partículas de arena, haciéndolas pasar a una cápsula evaporadora y se secan a una temperatura de 105° a 110°C. A continuación se pone la cápsula evaporadora en un desecador hasta que esté en condiciones de tamizarse y se pesa el contenido. Se rellena hasta un litro la suspensión de limo y arcilla del cilindro con agua destilada, se cubre con un vidrio de reloj y se aparta hasta que se pueda

efectuar el pipeteado.

Pipeteado.

En primer lugar se pipetea la fracción menor de 20 μ a una profundidad de 10 cm., variando el tiempo de sedimentación de acuerdo con la temperatura. A continuación se pipetea la fracción menor de 2 μ , después de un tiempo predeterminado de deposición que, por lo general, oscila de 6 a 6.30 horas, variando la profundidad de acuerdo al tiempo transcurrido y a la temperatura. (Vease el Anexo IV). Para el pipeteado se utiliza una pipeta automática de 25 ml., con un tiempo de llenado de alrededor de unos 12 segundos.

Antes de cada pipeteado se agita el material en el cilindro de sedimentación durante 6 minutos, con un agitador mecánico, o durante 8 minutos si la suspensión ha permanecido en reposo durante más de 16 horas. Se retira el agitador mecánico y se agita la suspensión durante 30 segundos con un agitador manual, mediante un movimiento ascendente y descendente, anotándose el tiempo al concluir la agitación.

Aproximadamente un minuto antes de que la sedimentación sea completa se hace descender lentamente la punta de la pipeta, introduciéndola en la suspensión hasta la profundidad apropiada, con el portapipetas. Se procede a llenar la pipeta y se vacía en una botella preparada al efecto. La botella o el recipiente empleado se seca en un horno a una temperatura de 95° a 98°C para someterlo después a una temperatura de 105°C, durante 4 horas, con lo que conseguimos evitar que se produzcan pérdidas por salpicaduras. Posteriormente, se enfría la botella en un desecador que contenga pentóxido de fósforo como desecante, para pesar a continuación.

Tamizado.

Colocar el tamiz y la fracción por él retenida sobre una cápsula tarada y secarla en una estufa. Enfriar y transferir la fracción arenosa a la cápsula con ayuda de una brocha suave. Volver a secar la cápsula durante dos horas a 105°C, enfriar en un desecador y pesar la cápsula y la arena precisando hasta la centésima de gramo.

Una vez comprobado que el juego de tamices está limpio y en perfectas condiciones, se colocan éstos sobre la batea en el siguiente orden, de arriba abajo: 1000, 500, 250, 177, 105 y 47 μ . Transferir la fracción arenosa de la cápsula al tamiz superior y proceder al tamizado.

Colocar la fracción retenida por cada tamiz en la cápsula tarada, empezando por el tamiz más alto. Pesarse y ir acumulando los sucesivos pesos 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.

Para la arcilla fina, fracción hoy día de gran interés en

los estudios de suelos y de su contaminación, se procede de la siguiente manera:

Se mezcla el contenido del cilindro después de haber realizado el pipeteado, dejándolo posteriormente en reposo durante 15 minutos. Con esta suspensión se llena una botella centrífuga de 500 ml. a una profundidad de 8 cm., mezclándose el contenido de la botella y centrifugando a 1500 rpm, ajustando el tiempo, de acuerdo con la temperatura, según la siguiente tabla:

Temperatura	Minutos
20°C.....	39.2
25°C.....	34.9
30°C.....	31.2
35°C.....	28.1
40°C.....	25.5

Se ajusta el conjunto del soporte y la pipeta para una profundidad de muestreo de 3 cm., desplazando suavemente la centrífuga bajo el portapipetas y haciendo descender directamente la pipeta al interior de la botella de centrífuga. Se pipetea 25 ml. entre 12 y 15 segundos evitando causar alguna turbulencia y se transfiere a un matraz Erlenmeyer tarado o a una botella para pesadas. Se seca en estufa a 105°C y se enfría posteriormente en un desecador con pentóxido de fósforo y se pesa el contenido en arcilla.

Acidez y carbonatos.

Otros ensayos que debemos efectuar en el estudio de la contaminación de las muestras de suelos son aquellos que están directamente relacionados con la acidez del medio, es decir, el pH y los carbonatos, que tienen una gran importancia a la hora de la retención de los productos contaminantes por parte del suelo.

El 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 de un 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, con electrodo de vidrio. El dato se puede tomar de tres maneras: a) en la pasta de saturación, b) en una suspensión de 1:2.5 en agua destilada y c) en una suspensión de 1:2.5 en cloruro potásico, solución 1 N. La comparación de los tres datos permite sacar conclusiones respecto de 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, en primer lugar, el aparato de medida o pH-metro, el cual debe ser capaz de efectuar lecturas de 0.05 unidades de pH.

En un vaso de precipitado se coloca un volumen adecuado de la solución patrón de fosfatos sódico y potásico diluidos en

agua destilada. Se introducen en ella los electrodos y se agita durante 30 segundos, procediendo a la lectura pasados otros treinta segundos. El valor del pH obtenido deberá ser de 6.90 a 15°C, de 6.88 a 20°C, de 6.86 a 25°C y de 6.85 a 30°C, corrigiéndose en caso necesario.

A continuación y después de enjuagar con agua destilada, se sumergen los electrodos en una de las soluciones siguientes, de acuerdo al rango de pH que se espere medir. Para valores ácidos se utiliza una solución patrón de biftalato potásico 0.05M, disolviendo 10.21 gr. en agua destilada y diluida hasta un litro. Esta solución tiene un pH de 4.00 en el intervalo de temperatura de 15 a 30°C.

En el caso de pH básico, se emplea una solución patrón de borax 0.01M, disolviendo 3.81 gr. en agua destilada y diluida hasta un litro. El pH de esta solución es de 9.22 a una temperatura de 20°C.

Después de calibrado el aparato, si la medición del pH se va a realizar en agua, se preparan 10 gr. de muestra a los que se añaden 25 ml. de agua destilada, agitándose durante 10 minutos y dejando reposar después durante 30. Si la determinación es en cloruro potásico, a los 10 gr. de muestra se le añade una solución de ClK 0.1 N, obtenida al disolver 7.456 gr. de ClK en 100 ml. de agua destilada y diluida después hasta un litro.

Para efectuar la determinación del pH se agita la suspensión con una varila de vidrio, se introduce el electrodo y se realiza la lectura después de haber transcurrido 60 segundos.

Mientras se está trabajando con el pH-metro conviene comprobar de vez en cuando las lecturas del calibrado con las soluciones patrón.

Con influencia directa sobre el pH del suelo, la medición del contenido en carbonatos de una muestra, en especial del carbonato cálcico, es de gran interés.

En su forma más habitual, los carbonatos del suelo son determinados poniendo a reaccionar la muestra de suelo con ácido clorhídrico, midiendo el anhídrido carbónico desprendido. Bajo condiciones climáticas normales, las variaciones debidas a la temperatura y presión pueden ser desestimadas en la práctica.

Para efectuar la medición se utiliza un calcímetro como el que aparece en el Anexo V, procediéndose de la siguiente manera:

Se pesan de 0.2 a 5 gr. de tierra fina previamente triturada y se coloca en un matraz de 500 ml., humedeciéndola con unos pocos ml. de agua. Se conecta el erlenmeyer al calcímetro, en el que previamente se habían colocado unos ml. de ácido clorhídrico al 50% usando el dispositivo al efecto. 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 del líquido en las dos ramas.

Cuando el nivel del líquido del calcímetro permanezca estacionario, dejar de agitar y tomar la lectura alcanzada por el mismo una vez enrasadas las dos ramas. El volumen leído corresponde al del anhídrido carbónico desprendido de la muestra. Repetir las mismas operaciones tomando en vez de suelo, 0.2 gr. de carbonato cálcico y con las lecturas obtenidas, efectuar los cálculos siguientes:

$$\%CO_3Ca=100 \frac{L}{L'} \frac{P'}{P}$$

siendo:

L=lectura observada en el calcímetro para la muestra

L'=lectura observada en el calcímetro para el carbonato cálcico

P=peso seco, en gr., de la muestra de suelo

P'=peso, en gr., del carbonato cálcico (0.2 en nuestro caso)

Además del descrito, existen otros sistemas para calcular los carbonatos, bien por volumetría o bien por pérdida de peso.

Capacidad de cambio catiónico

La capacidad de intercambio catiónico de los suelos es un dato de suma importancia en el estudio de la contaminación de los suelos ya que representa el total de cationes que pueden ser retenidos por una cierta cantidad de suelo, o el total de miliequivalentes que pueden ser adsorbidos por 100 gr. de suelo.

El resultado de la determinación del valor T de capacidad depende del pH de la solución de intercambio. El valor T aumenta con el incremento del pH, por lo que siempre debe especificarse a que valor de pH fué realizada la determinación. Se recomienda hacerla a pH 7 u 8.2 o en ambos valores, si bien las normas específicas de la FAO exigen el valor de 7.

La determinación se hace por desplazamiento de todos los cationes de la muestra con un único catión, el amonio, en una solución a pH 7. Después de haberse lavado y eliminado el exceso de amonio, la muestra será monoiónica con respecto a su capacidad de intercambio, determinándose entonces cuantitativamente la cantidad de amonio adsorbida.

En muestras con carbonato cálcico el desplazamiento se hace con el ión sódico, porque las sales de amonio se descomponen con el calcio del suelo. El procedimiento es el mismo, sólo que lo que se determina cuantitativamente es todo el sodio retenido por el suelo por adsorción.

El valor T de la capacidad siempre se expresa en miliequivalentes por 100 gr. de suelo. Valores por debajo de 5 miliequivalentes revelan suelos con muy pobre capacidad de

retención, mientras que valores por encima de 50 miliequivalentes pueden indicar, o bien suelos muy ricos en arcilla montmorillonítica u otra arcilla con muy alta capacidad de intercambio o bien suelos turbosos, por lo que conviene comparar este dato con el porcentaje de materia orgánica. Valores de T entre 20 y 30 miliequivalentes son, por lo general, óptimos y bastante frecuentes.

Para interpretar los valores de capacidad se toman en cuenta los porcentajes de arcilla y de materia orgánica de la muestra, que son los dos responsables principales de la retención de cationes. La materia orgánica del suelo posee una capacidad muy alta de intercambio catiónico, entre 300 y 400 miliequivalentes por cada 100 gr. de humus puro. La capacidad de intercambio de las arcillas es, por lo general, más baja y varía con el tipo de arcilla.

Tipo de arcilla	Miliequivalentes por 100 gr.
Montmorillonita.....	80-150
Illita.....	15-40
Caolinita.....	2-10
Halloysita (hidratada).....	25-50
Atapulgita.....	15-80
Alofana (hidratada).....	200-400
Interestratificados	
Montmor.-Illita.....	45-90

Si se resta el aporte de la materia orgánica al valor de T, se puede calcular aproximadamente la capacidad de intercambio de la arcilla, conociendo en porcentaje de arcilla de la muestra, lo que a su vez puede dar valiosas indicaciones sobre la naturaleza de la arcilla presente.

El procedimiento a seguir para el cálculo de la capacidad de cambio es el siguiente:

Pesar, con precisión de 0.01 gr., una muestra de 4 a 6 gr., según sea su textura. Colocar en un tubo de centrífuga y añadir 33 ml. de acetato sódico, obtenido al disolver 136 gr. en agua y diluido a un litro. Agitar el tubo tapado durante 5 minutos en un agitador mecánico, centrifugando después hasta que el líquido sobrenadante esté claro, que se elimina por decantación. Este tratamiento se debe repetir hasta tres veces.

A continuación se le añaden a la muestra 33 ml. de etanol al 96% y se agita el tubo durante cinco minutos, se destapa, se centrifuga y se decanta el líquido claro sobrenadante. Se repite este mismo tratamiento hasta que la conductividad eléctrica del último líquido sobrenadante sea inferior a 40 micromhos/cm.

Seguidamente se desplaza el sodio absorbido por la muestra, tratándola del mismo modo, con tres porciones de 33 ml. de acetato amónico a pH 7, decantando cada porción del líquido sobrenadante en un matraz aforado de 100 ml., completando el volumen con acetato amónico y homogeneizando la muestra.

Finalmente se determina la concentración de sodio en el

extracto contenido en el matraz mediante el fotómetro de llama, usando la curva de calibración apropiada.

El cálculo de la capacidad de cambio se realiza a partir de la siguiente fórmula:

$$\text{CEC (meq/100 gr.)} = 10 \cdot C / P$$

siendo:

C = concentración, en meq/l, de Na en el extracto
P = peso, en gr., de la muestra seca

Materia orgánica

Como hemos visto anteriormente, la materia orgánica desempeña un importante papel en la retención de los cationes del suelo, con elevados valores medios de capacidad de cambio, por lo que su conocimiento y cálculo es de gran interés en el estudio de los procesos de contaminación del suelo.

El carbono oxidable del suelo se puede determinar de distintas maneras, pero lo más común es su determinación por vía húmeda con dicromato potásico y ácido sulfúrico.

El procedimiento para calcular el contenido en carbono orgánico de una muestra de suelo, es el siguiente:

Se toma 1 gr. (0.5 gr. o menos, si el suelo presenta un elevado contenido en materia orgánica) de suelo molido que, después de pasar por un tamiz de malla 80, se introduce en un matraz erlenmeyer de 500 ml., al que se añaden 10 ml. de dicromato potásico. A esta mezcla se le agregan 20 ml. ácido sulfúrico concentrado, dirigiendo el chorro hacia la solución. Se procede a revolver inmediatamente de forma vigorosa mediante un agitador mecánico durante un minuto, dejando reposar a continuación durante cerca de 30 minutos.

Seguidamente se añaden 200 ml. de agua, 10 ml. de ácido fosfórico y 0.5 ml. del indicador de difenilaminosulfonato de bario. A continuación se añade sulfato ferroso gota a gota hasta que la solución adquiere un punto final de color verde ligero. Si se reducen más de 8 ml. de los 10 ml. disponibles de dicromato potásico, se repite la determinación nuevamente pero utilizando una menor cantidad de material de suelo.

El cálculo a realizar es el siguiente:

$$\% \text{ Carbono orgánico} = [(A-B)/P] \cdot N \text{ Fe} \cdot 0.30/0.77$$

siendo:

A = Volumen de sal ferrosa gastado en el ensayo en blanco
B = Volumen de sal ferrosa gastada con la muestra
N Fe = Normalidad de la sal ferrosa
P = peso de la muestra
0.77 = Factor de recuperación propuesto por Walkley

El valor final de la materia orgánica se obtiene

multiplicando el porcentaje encontrado de carbono orgánico por un coeficiente de valor 1.724.

Humedad y retención de humedad

Los ensayos de tipo físico son igualmente importantes de cara al estudio de la contaminación del suelo, al verse afectados un importante número de características del mismo.

Las características de humedad del suelo son de suma importancia para el crecimiento de los vegetales, al ser el agua el medio indispensable para la nutrición pero a la vez el medio a través del cual las sustancias contaminantes pasan a los vegetales. Hay varios datos relativamente fáciles de obtener en el laboratorio, que caracterizan las relaciones entre el suelo y el agua, cuyo conocimiento es imprescindible para obtener datos fiables de muy diversa naturaleza.

Comúnmente se determinan dos o tres características convencionales respecto a la humedad del suelo y a su capacidad de retención de la misma.

Para calcular la humedad del suelo se coloca una muestra representativa en un recipiente previamente tarado, siendo deseable que al menos el peso de la muestra sea de unos 25 gr. Se procede a pesarla y a un posterior secado sin tapar en una estufa a 105°C, hasta que se mantenga un peso constante. Se deja enfriar el recipiente tapado en un desecador y a continuación se pesa de nuevo.

El cálculo de la humedad se efectúa a partir de la relación:

$$\% \text{ Humedad} = (P - P') \cdot 100 / P'$$

siendo:

P = peso en gramos de la muestra de suelo

P' = peso en gramos de la muestra de suelo seco

Directamente relacionada con la humedad se encuentra el dato de retención de humedad que, comúnmente, viene expresado por dos datos, la retención de humedad a 1/3 de atmósfera y a 15 atmósferas.

La retención de humedad a 1/3 de atmósfera refleja la capacidad de campo de los suelos, de forma más fiel que el equivalente de humedad. La capacidad de campo es la cantidad de agua retenida por un suelo en su estado natural, después que el exceso de agua de una lluvia de saturación se haya drenado libremente bajo la fuerza gravitacional. Para muchos suelos, el dato de "agua retenida a 1/3 de atmósfera" es igual al equivalente de humedad, pero hay un buen número de casos en que los valores no coinciden. En tales casos, se debe usar el dato de agua retenida a 1/3 de atm. para aproximarse a la capacidad de campo y calcular el rango de agua útil.

Para calcularlo, las muestras de suelo saturadas de agua se colocan en una cámara de presión sobre una membrana porosa en

contacto por su cara inferior con agua libre a la presión atmosférica. Mediante la aplicación de una presión en la cámara se equilibra el suelo con el agua que es retenida a una cierta succión métrica. La membrana debe ser permeable al agua y a los solutos pero no a la matriz del suelo.

La cantidad de agua retenida por una muestra bajo una presión de 15 atmósferas refleja el llamado "punto de marchitez" del suelo. El agua presente en el suelo por debajo de este porcentaje no es aprovechable normalmente por las plantas y, por consiguiente, representa el límite inferior del rango de agua útil.

El procedimiento de cálculo de la retención de humedad es el mismo para ambas presiones, diferenciándose únicamente en la cantidad de la presión aplicada. Se comienza por preparar muestras duplicadas de unos 25 gr. de suelo; se humedece la membrana porosa, colocándose a su alrededor los anillos retenedores de la muestra. Se vierte la muestra de golpe sobre el anillo, se nivela el suelo y se deja en reposo con un exceso de agua durante, al menos, 16 horas. Se elimina el exceso de agua, se cierra la cámara de presión y se deja entrar aire a una presión de 0.34 kg/cm² (1/3 de atmósfera) o a 15 atmósferas, según sea el ensayo que estemos realizando.

Se extrae el agua sobrante, sacándose las muestras unas 48 horas después, aunque en algunos casos puede ser suficiente un tiempo de 18 o 20 horas para alcanzar el equilibrio hidráulico con la membrana. Para evitar cambios de humedad de las muestras, se colocan rápidamente en los recipientes para la determinación de la humedad, expresándose ésta en tanto por ciento de agua referido a suelo seco a 105°C.

El dato de humedad retenida a 15 atmósferas tiene una relación directa y lineal con el porcentaje de arcilla de la muestra, entre suelos de similar composición arcillosa, proporcionando una apreciación más ajustada que el análisis mecánico por pipeta, siendo aconsejable comparar estos dos datos cuando se trabaja con suelos de difícil dispersión.

A partir de los dos datos precedentes se puede calcular el rango de agua útil en el suelo, que es la diferencia entre el porcentaje de humedad a la capacidad de campo y el punto de marchitez, o dicho en términos de determinaciones de laboratorio:

Rango de agua útil = % Humedad a 1/3 at. - % Humedad a 15 at.

Relacionado con el estado de humedad del suelo se encuentra la noción de extensibilidad lineal, que es una medida del cambio de dimensiones de los grumos o agregados al pasar de un estado seco a otro húmedo. Se expresado también como COLE (coeficiente de extensibilidad lineal), siendo éste igual LE/100. Viene definido por:

$$\% \Phi = 100 \left[\frac{L_m - L_d}{L_d} \right]$$

siendo:

Φ = LE
 Ld = Longitud del agregado en seco
 Lm = Longitud del agregado en húmedo

La extensibilidad lineal puede estimarse a partir de datos de laboratorio sobre la densidad en masa y el factor de conversión de fragmentos gruesos (Cm).

Si no hay material grueso, Cm = 1, reduciéndose la ecuación a:

$$\Phi = 100 \left[\left(\frac{Db_d}{Db_m} \right)^{1/3} - 1 \right]$$

siendo:

Dbm = Densidad en masa del material fino a 30 cm, 1/3 bar
 Dbd = Densidad en masa del material fino, seco al aire

A partir del dato de la retención de humedad a 1/3 de atmósfera otra determinación que se puede realizar es la del denominado "valor n", que sirve para establecer el grado de hidromorfismo de un suelo.

Se calcula según la fórmula:

$$n = (A - 0.2 R) / L + 3 H$$

siendo:

A = % de retención de agua a 1/3 de atmósfera o en la condición de capacidad de campo
 R = Suma de los porcentajes de arena y limo
 L = Porcentaje de arcilla total
 H = Porcentaje de materia orgánica (C.O. x 1.724)

Valores de n superiores a 1 indican un elevado grado de hidromorfismo, mientras que suelos bien drenados presentarán valores de n inferiores a 0.7.

Densidad

Un dato de gran valor e interés en el estudio de los procesos de contaminación del suelo es el de la densidad, valor que puede ser modificado fácilmente, incluso a bajos valores de contaminación.

La densidad del suelo se calcula de dos diferentes maneras: la densidad aparente y la densidad real.

La densidad aparente del suelo es la relación de la masa

al volumen macroscópico ocupado por las partículas del suelo junto con el espacio poroso, determinando la masa por pesado de la muestra desecada a 105°C.

Este dato indica el grado de compactación del suelo en su estado de campo. La determinación se efectúa en muestras cilíndricas sin alterar del suelo, pesando un volumen conocido del mismo, y llevado a la sequedad en su estado natural. Este valor se expresa en gramos por centímetro cúbico de suelo.

Valores entre 1.15 y 1.30 son normales para suelos cultivados, los cuales descienden ligeramente -entre 1.05 y 1.20- en los no cultivados y sin alterar. Cuanto más altos son los valores, más compactados serán los respectivos suelos u horizontes. Por ejemplo, valores por encima de 1.30 indican suelos compactos y por encima de 1.45 muy compactados. A su vez, valores alrededor de 1.0 serán indicativos de suelos muy flojos, mientras que los suelos turbosos y las turbas suelen presentar valores entre 0.9 y 0.3.

El dato de la densidad aparente se utiliza también para calcular la porosidad total de una muestra, es decir, el volumen de poros capilares más no capilares, tomando la densidad del cuarzo (2.65) como densidad promedio de toda la fase sólida del suelo. Para calcular el porcentaje total de poros -"porosidad total"- de un horizonte, en base a la densidad aparente, se aplica la siguiente fórmula:

$$\% \text{Porosidad total} = \left(1 - \frac{\text{densidad aparente}}{2.65}\right) \times 100$$

La densidad real del suelo se refiere a la densidad de las partículas sólidas estimada colectivamente. Se expresa como la relación de la masa total de las partículas sólidas a su volumen total, excluyendo el volumen ocupado por los poros entre las partículas.

La masa de las partículas se determina pesándolas y su volumen se calcula a partir de la masa y densidad del agua u otro fluido que es desplazado por la muestra del suelo.

El procedimiento a seguir es el siguiente: Pesar el picnómetro limpio y seco al aire, añadiéndosele 10 gr. de suelo secado al aire. En caso de utilizar un matraz aforado de 100 ml. añadir 50 gr. de suelo. Pesar el picnómetro incluyendo el tapón. Determinar la humedad de una muestra duplicada de suelo desecado en estufa a 105°C.

Llenar el picnómetro hasta la mitad con agua destilada arrastrando hacia el interior las partículas de suelo que se hayan podido adherir al cuello. Expulsar el aire ocluido hirviendo suavemente el agua durante algunos minutos, agitando el contenido con cuidado para evitar cualquier pérdida de suelo por formación de espuma.

Enfriar a temperatura ambiente y añadir agua destilada

hasta llenar el picnómetro, pesando de nuevo y anotando la temperatura del agua en el picnómetro. Finalmente, sacar la muestra del picnómetro y llenarlo con agua destilada que esté a la misma temperatura que la anterior. Tapar y pesar, anotando la temperatura del agua.

El cálculo de la densidad real se efectúa a partir de la siguiente fórmula:

$$Dr = \frac{da(P_s - P'_a)}{(P_s - P'_a) - (P_{sa} - P_a)}$$

siendo:

da = Densidad del agua en gr/ml a la temperatura observada
Ps = Peso del picnómetro más el de la muestra de suelo
P'a = Peso del picnómetro lleno de aire
Psa = Peso del picnómetro lleno de suelo más agua
Pa = Peso del picnómetro lleno de agua a la temperatura observada

BIBLIOGRAFIA

- CALA RIVERO, V. 1985. Estudio de la contaminación por metales pesados en suelos y plantas de la vega de Aranjuez. Posible impacto por efecto de las aguas de riego. Tesis doctoral. Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid. 340p.
- MINISTERIO DE AGRICULTURA, PESCA Y ALIMENTACION. 1986. Métodos oficiales de análisis. Tomo III. Dirección General de Política Alimentaria. 532 p. Madrid.
- SOIL CONSERVATION SERVICE. 1972. Soil survey laboratory methods and procedures for collecting soil samples. US. Dept. of Agriculture. 90 p. Washington. USA.
- MINISTRY OF AGRICULTURE, FISHERIES AND FOOD. 1981. The analysis of Agricultural materials. Her Majesty's Stationery office. 221 p. London.
- ETCHEVEHERE, H.

ANEXO I

Valores de θ para la determinación del tamaño de las partículas en función de las lecturas observadas en el densímetro

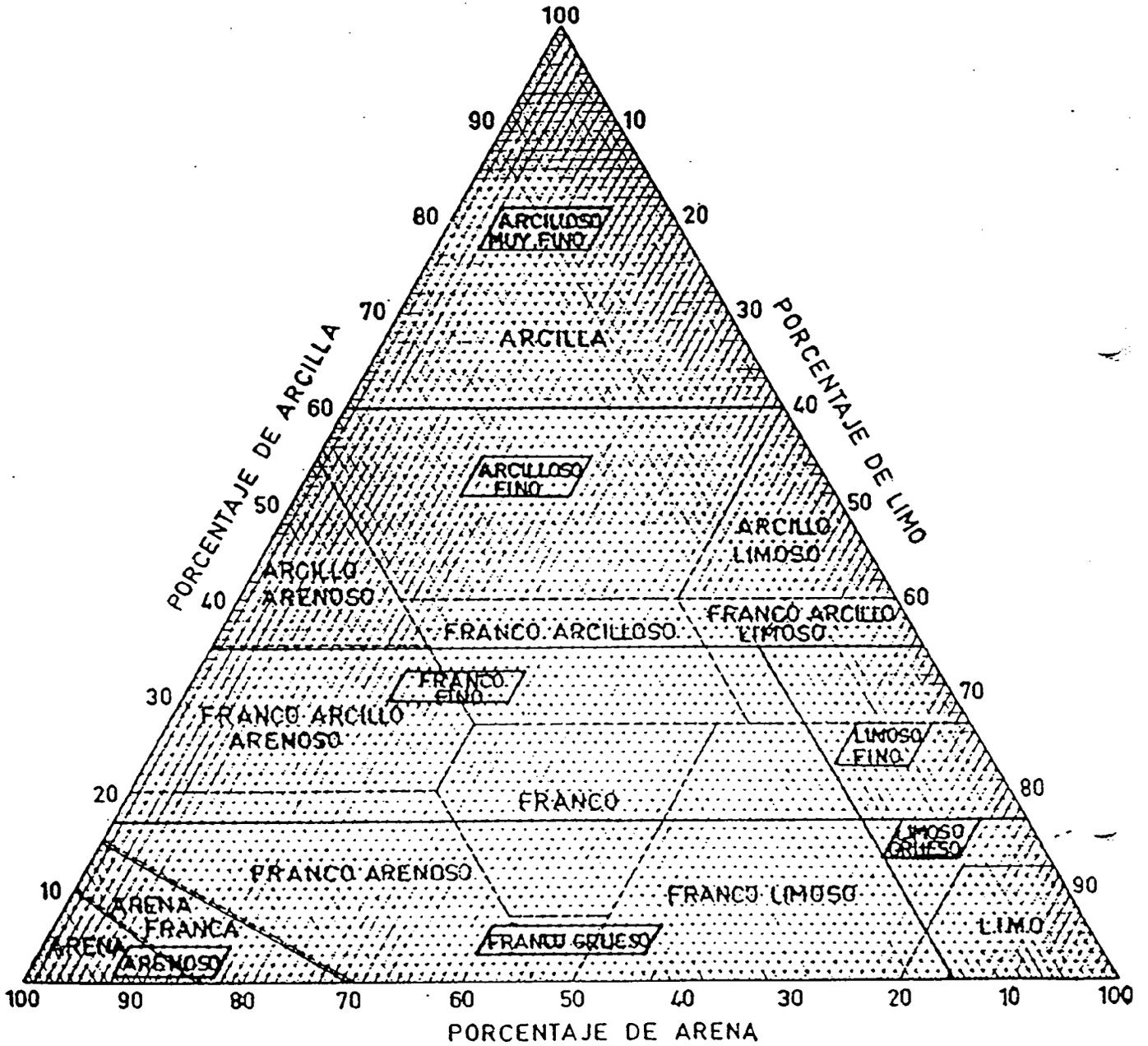
L	θ	L	θ	L	θ
-5	50.4				
-4	50.1	11	46.4	26	42.2
-3	49.9	12	46.2	27	41.9
-2	49.6	13	45.9	28	41.6
-1	49.4	14	45.6	29	41.3
0	49.2	15	45.3	30	41.0
1	48.9	16	45.0	31	40.7
2	48.7	17	44.8	32	40.4
3	48.4	18	44.5	33	40.1
4	48.2	19	44.2	34	39.8
5	47.9	20	43.9	35	39.5
6	47.7	21	43.7	36	39.2
7	47.4	22	43.4	37	38.9
8	47.2	23	43.1	38	38.6
9	47.0	24	42.8	39	38.3
10	46.7	25	42.5	40	38.0

ANEXO II

Valores del factor de corrección f del diámetro de las partículas para temperaturas diferentes a 30°C

t	f	t	f
12	1.24	22	1.09
13	1.23	23	1.08
14	1.21	24	1.07
15	1.19	25	1.05
16	1.18	26	1.04
17	1.16	27	1.03
18	1.14	28	1.02
19	1.13	29	1.01
20	1.12	30	1.00
21	1.10	31	0.99
		32	0.98

ANEXO III

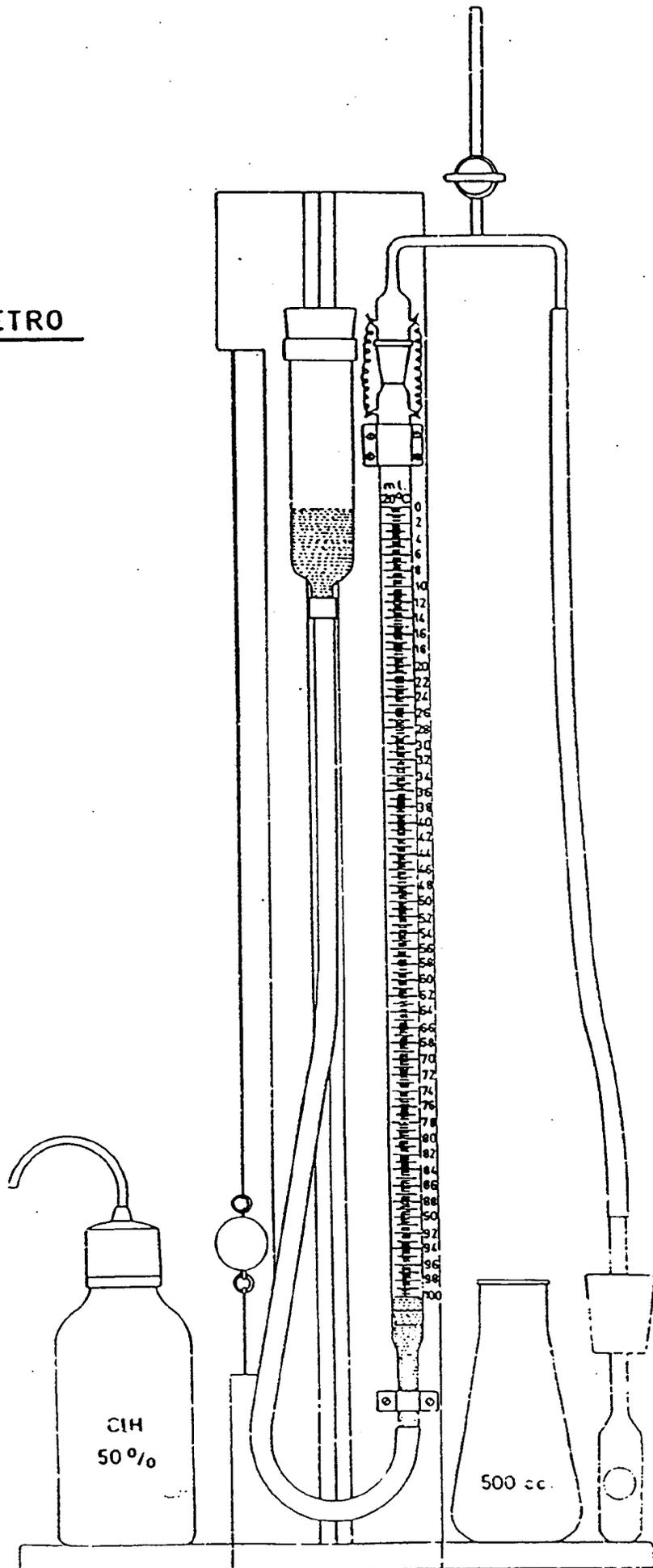


ANEXO IV

Tiempo de sedimentación para partículas de 2, 5 y 20 micras de diámetro en agua para una profundidad de 10 cm

Temperatura °C	Tiempo de sedimentación					
	2 micras		5 micras		20 micras	
	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	5	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

CALCIMETRO



**Metodología analítica en el estudio de los metales pesados
en suelos**

Victoria Cala

METODOLOGIA ANALITICA EN EL ESTUDIO DE METALES PESADOS EN SUELOS

El importante incremento en el contenidos de metales pesados en suelos a nivel mundial, ha inducido en los últimos tiempos al desarrollo de una metodología analítica adecuada. Dichas técnicas van encaminadas a evaluar tanto el grado de contaminación alcanzado en dichos suelos, como el posible riesgo potencial de incorporación a la cadena alimentaria, vía asimilación por las plantas, o de movilización hacia los acuíferos.

Si bien en pasadas décadas los problemas analíticos asociados a la determinación de elementos traza se debían principalmente a la falta de sensibilidad de las técnicas existentes, en la actualidad tal tipo de dificultad ha sido subsanada con el perfeccionamiento de la tecnología analítica. Sin embargo, el creciente conocimiento de la dinámica de los metales pesados en suelos, aun no del todo conocida, ha provocado la aparición de nuevos retos analíticos planteados en relación con los procedimientos de extracción de las diferentes especies químicas de los metales pesados presentes en el suelo.

En este sentido las determinaciones clásicas de los contenidos totales de microelementos en suelos (por vía húmeda, fusión alcalina, ...) no parecen adecuadas para explicar el potencial tóxico de estos elementos. Como muestra pueden recordarse los frecuentes casos de deficiencias en ciertos elementos esenciales a las plantas como Fe, Zn, Cu..., en especies vegetales desarrolladas sobre suelos agrícolas que presentan elevados contenidos en dichos elementos. Este hecho justifica la importancia de los procesos de interacción entre los metales pesados con los constituyentes del suelo, que influyen notablemente en el grado de disponibilidad hacia la absorción por las plantas.

De cualquier modo los contenidos totales de estos elementos deben ser tenidos en cuenta a la hora de evaluar el supuesto enriquecimiento por metales pesados en el suelo, o para fijar normativas de valores máximos aceptables en suelos con fines agrícolas. En este último caso se recomienda asimismo la evaluación de otra serie de parámetros en el suelo que tienen una significativa importancia en el control de las concentraciones en la fase solución, fundamentalmente el pH.

Por todo ello es unánimemente aceptado que los métodos químicos utilizados para la caracterización de los niveles totales de contaminación general del suelo, deben ser diferentes a los utilizados para las determinaciones de su estatus de biodisponibilidad.

El estudio de los procesos de retención de metales pesados en suelos muestra claramente que no todas las formas de asociación de un metal dado hacia los constituyentes edáficos más reactivos pueden tener un impacto semejante en el medio ambiente. De ahí resulta la necesidad de abordar una metodología analítica capaz de diferenciar con exactitud las distintas formas químicas en que aparecen estos elementos en los suelos.

Bajo este punto de vista, el material del suelo puede ser dividido, en forma conceptual, en fracciones específicas que pueden ser extraídas selectivamente mediante la utilización de los reactivos adecuados. En el diagrama siguiente se ofrece una panorámica de la diferente capacidad de extracción de algunas soluciones extractantes, para liberar los metales pesados asociados a diferentes fracciones del suelo.

EXTRACTANT TYPE	RETENTION MODE						
	Ion Exchange Sites	Surface adsorption	Precipitated (CO ₃ , S, OH)	Co-ppd. (Amorphous hydrous oxides)	Co-ordinated to Organics	Occluded (Crystalline hydrous oxides)	Lattice Component (mineral)
<u>Electrolyte</u>	(MgCl ₂)	----->					
<u>Acetic Acid (buffer) (reducing)</u>	HOAc	HOAc/DAC	----->				
	HOAc +	NH ₂ OH					
<u>Oxalic Acid (buffer) dil. Acid (cold)</u>	HOx +	NH ₄ Ox					Light (UV)
		0.4 M	HCl				
<u>Acid (hot) Mixtures (+ HF)</u>	HCl +	HNO ₃	HNO ₃ +	HClO ₄			
		HCl +	HNO ₃ +	HF			
<u>Chelating Agents</u>	EDTA,	DTPA					
	Na ₄ P ₂ O ₇						
	Na ₄ P ₂ O ₇ +	Na ₂ S ₂ O ₇					
	Na ₂ S ₂ O ₇ +	citrate	HCO ₃				
<u>Basic Solns.</u>			(alk.ppte)		NaOH		
					NaF		
<u>Fusion (+ Acid leach)</u>		Na ₂ CO ₃					

Schematic representation of the ability of different extractant solutions to release metal ions retained in different modes or associated with specific soil fractions. Dashed segments indicate areas of uncertainty.

En la actualidad pueden diferenciarse dos grandes líneas en las determinaciones analíticas de metales pesados en suelos.

A) Métodos encaminados a determinar las fracciones de metales pesados disponibles para las plantas.

b) Métodos enfocados a lograr una diferenciación de las distintas asociaciones entre metales pesados y los distintos constituyentes de los suelos.

DETERMINACION. DE LAS FORMAS BIODISPONIBLES DE METALES PESADOS EN SUELOS.

En el primer caso la finalidad primordial consiste en la solubilización de aquellas fracciones de metales pesados que puedan presentar un mayor potencial tóxico. Estas fracciones suelen considerarse las más asimilables, accesibles, móviles o más simplemente extraíbles.

A pesar de su rapidez y relativa simplicidad estas técnicas adolecen de la dificultad de encontrar un reactivo simple y efectivo que tenga poder de extraer cualitativa y cuantitativamente las fracciones mencionadas. Su validez es a menudo juzgada en función del mejor o peor grado de correlación significativa entre los contenidos extraíbles en el suelo y los contenidos determinados en las plantas.

Dado que las fracciones de metales pesados consideradas biológicamente activas consisten principalmente en aquellas formas de estos metales solubles, complejadas y de adsorbidas no específicamente, las técnicas utilizadas para su determinación se suelen basar en los siguientes aspectos:

- solubilización de componentes en la fase sólida-solución.
- desorción de intercambio y
- complejación.

Para lograr estos fines suelen precisarse soluciones extractantes que cumplan los siguientes requisitos:

- ser suficientemente ácidas para solubilizar la fracción de la fase sólida del suelo que contribuya a la asimilación de la planta.
- contener cationes con capacidad desplazante para propiciar un intercambio con la fracción de cationes metálicos adsorbidos debilmente.
- tener la propiedad de extraer los complejos organominerales solubles.

Hasta el momento han sido propuestos gran cantidad de métodos para esta finalidad. Entre ellos, los más frecuentemente utilizados en vista de los resultados satisfactorios en ciertos casos, han sido:

- Extracción con ácido acético 0.5 M. Este reactivo tiene capacidad para extraer los cationes metálicos en solución, los de cambio y parte de los adsorbidos y/o enlazados por la materia orgánica del suelo.
- Extracción con ácido clorhídrico 0.1 M. Este agente extractante, ampliamente utilizado, disuelve gran parte de las sales minerales de estos metales presentes en el suelo, presenta un importante potencial de intercambio catiónico y capta los cationes en solución mediante formación de complejos con el ión cloruro.

Con objeto de unificar criterios a la hora de seleccionar un agente químico de uso universal con capacidad de extraer la fase biodisponible de los metales pesados en suelos, el FAO European Cooperative Network ha propuesto como método de referencia la utilización del reactivo: acetato amónico 0.5 M + AEDT 0.02 M a pH 4.65. Esta solución extractante presenta junto a la capacidad de intercambio catiónico del ión amonio, la aptitud acomplejante del ión acetato y quelatante del AEDT.

DETERMINACIONES ANALITICAS BASADAS EN FRACCIONAMIENTO SECUENCIAL.

En la actualidad el estudio de las asociaciones de metales pesados hacia los diferentes constituyentes del suelo se centra en una metodología analítica basada en el empleo de extracciones secuencias químicas.

Las técnicas de extracción secuencial, sibien presentan numerosos problemas (falta de selectividad en ciertos reactivos, mayor tiempo de experimentación...), concede una información más detallada sobre el origen, modo de aparición, disponibilidad biológica y fisico-química, movilización y transporte de metales pesados en suelos.

Actualmente, aunque se tiende a la unificación de criterios, los investigadores discrepan en dos aspectos importantes en este tipo de análisis: respecto al reactivo químico adecuado para cada extracción y respecto a la selección de fracciones a considerar en el suelo.

En gleneral se suele utilizar la metodología propuesta por Tessier (1974) aplicada inicialmente a sedimentos, con algunas modificaciones de caracter experimental. Este procedimiento reconoce cinco fracciones principales de metales pesados en suelos:

- Fracción I. Metales en forma soluble y de cambio.
- Fracción II. Metales asociados a carbonatos y/o extraibles a pH 5.
- Fracción III. Metales asociados a óxidos de hierro y manganeso.
- Fracción IV. Metales asociados a materia orgánica.
- Fracción V. Fracción residual.

En la elección de los reactivos químicos a utilizar, el criterio más importante a seguir es su conocida capacidad extractante, si bien al tratarse de una extracción secuencial, otro factor de gran importancia es la selectividad del mismo hacia la fracción designada a extraer.

-Fracción I. El reactivo más frecuentemente utilizado en estudios de capacidad de intercambio catiónico en suelos es el acetato amónico a pH 7. Sin embargo, dado que este reactivo tiene capacidad de atacar también la fracción carbonatada (Fracción II), se utiliza preferentemente otro reactivo usual en intercambio catiónico, el cloruro magnésico 1M a pH 7.

-Fracción II. El agente extractante empleado para disolver la fracción carbonatada (o en ausencia de carbonatos en el suelo extraer metales desorbibles a pH 5) es generalmente el acetato sódico tamponado a pH 5 en ácido acético. El ajuste del pH es muy importante ya que valores más ácidos pueden provocar una disolución parcial de los óxidos de hierro y manganeso (Fracción III).

-Fracción III. La fracción de metales pesados asociada a óxidos de hierro y manganeso necesita un extractante reductor que facilite el paso de dichos óxidos a sus formas ferrosas y manganosas, más solubles, y que además mantenga los metales asociados liberados en solución.

Los reactivos más comunmente empleados son el clorhidrato de hidroxilamina en ácido acético, en un tiempo adecuado de extracción que impida la posibilidad de atacar la fracción de metales pesados unida a materia orgánica y residual.

-Fracción IV. El reactivo comunmente empleado es el peróxido de hidrógeno. Sin embargo dado que este agente oxidante no consigue efectuar una completa oxidación de la materia orgánica se suele adicionar al final del proceso ácido nítrico diluido. También suele emplearse al final del proceso una solución de acetato amónico como agente acomplejante para prevenir la adsorción de los metales pesados extraídos por otros componentes oxidados.

-Fracción V. El procedimiento aplicado para extraer los metales pesados más fuertemente retenidos fundamentalmente en redes de silicatos, consiste en una digestión ácida con utilización preferente de ácido fluorhídrico y ácido perclórico concentrados.

Por tratarse de extracciones secuenciales selectivas debe seguirse estrictamente. De todas formas, dada la dudosa especificidad de algunos extractantes, este procedimiento analítico no debe considerarse preciso en cuanto a la definición exacta de asociaciones de los diversos metales a los suelos.

Asimismo, con frecuencia se han reportado readsorciones de elementos extraídos en alguna de las fracciones seleccionadas sobre otras fases que permanecen en la fase sólida remanente.



MINISTERIO DE AGRICULTURA, PESCA Y ALIMENTACION
INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACION Y TECNOLOGIA
AGRARIA Y ALIMENTARIA

ENSAYOS TOXICOLOGICOS EN LA VALORACION DE SUELOS.

Dr. José Vicente TARAZONA LAFARGA

Area de Toxicología del Medio Ambiente

Centro de Sanidad Animal del Instituto Nacional de Investigación y
Tecnología Agraria y Alimentaria (CISA-INIA). 28130 Valdeolmos (Madrid)

INTRODUCCION

La contaminación del Medio Ambiente en general, y del suelo en particular, es una consecuencia directa del desarrollo tecnológico e industrial del hombre. En el caso concreto del suelo, y atendiendo a definiciones estrictas del concepto de contaminación, podríamos decir que la contaminación del suelo comenzó hace miles de años como consecuencia del desarrollo de la agricultura. Ahora bien, lo que debemos tener muy claro, es que lo realmente importante no es el hecho de la contaminación en si, sino de las consecuencias de dicha contaminación.

La consecuencia más importante de la contaminación medioambiental, al menos desde mi punto de vista, es la aparición de efectos perjudiciales sobre los organismos vivos, incluyendo al hombre, y los ecosistemas. Estos efectos perjudiciales se centran en la aparición de problemas patológicos concretos en individuos y poblaciones, y en la modificación de la estructura y función de comunidades y ecosistemas, y deben ser valorados desde un punto de vista ecotoxicológico.

Como complemento a los estudios reales de campo, se han desarrollado una serie de ensayos biológicos laboratoriales que permiten valorar las consecuencias toxicológicas de los distintos contaminantes, así como determinar la presencia de sustancias tóxicas en muestras concretas. Este capítulo pretende dar una imagen rápida de los diferentes tipos de

metodologías que pueden aplicarse para el estudio biológico de la valoración toxicológica de muestras de suelos.

LOS ENSAYOS BIOLÓGICOS Y LOS ANÁLISIS FÍSICO-QUÍMICOS: USOS Y COMPLEMENTARIDAD.

Puesto que la contaminación suele definirse como la introducción por el hombre , directa o indirectamente, de sustancias y energías en el medio ambiente, es fácil entender que la forma "tradicional" de medir la contaminación haya sido el análisis físico-químico de muestras ambientales para determinar la concentración existente de esas sustancias introducidas por el hombre, y establecer comparaciones con las concentraciones existentes en zonas supuestamente no contaminadas o en la misma zona antes de sufrir la contaminación.

La valoración de la contaminación del suelo mediante análisis físico-químicos exclusivamente, supone que se establezcan de antemano los contaminantes potenciales concretos que se van a considerar a lo largo del estudio. Un caso típico sería la persistencia de un plaguicida tras su aplicación directa en un suelo cultivado. No obstante, en muchos casos, el objetivo del estudio va más allá de la mera descripción de las concentraciones detectadas o de su evolución espacio-temporal. En estos casos, la información toxicológica sobre el compuesto o compuestos analizados, debe ser lo suficientemente amplia como para poder valorar los efectos de las concentraciones encontradas, tanto sobre los organismos vivos relacionados con el suelo, como sobre el ecosistema en su conjunto. En caso contrario, nos encontraremos con la necesidad de incluir en nuestro estudio sistemas de valoración biológica, y en concreto ensayos de toxicidad, para poder alcanzar los objetivos planteados. Afortunadamente, hoy en día disponemos de una serie de sistemas y metodologías biológicas que nos permiten completar cualquier tipo de estudio físico-químico e incluso, como veremos a lo largo de este capítulo, orientar los análisis químicos para identificar claramente el tipo de compuestos que presentan un mayor riesgo para los seres vivos.

ENSAYOS TOXICOLÓGICOS PARA LA VALORACION DE SUELOS

Un ensayo toxicológico o test de toxicidad es un procedimiento por el que un sistema biológico (p.e. animales, plantas, microorganismos, células, etc.) se expone a un compuesto químico o contaminante físico, para estudiar las consecuencias de dicha exposición mediante la valoración de una serie de respuestas o parámetros de toxicidad en el sistema biológico (p.e. muerte de los individuos, alteraciones del crecimiento o de la reproducción, incremento de la tasa de mutaciones, aparición de cánceres, etc.).

Existen una gran cantidad de tipos de ensayos que pueden realizarse en muestras de suelos, no obstante vamos a concentrarnos en aquellos de mayor utilidad general, y referidos fundamentalmente a la flora y mesofauna del suelo. En el caso de la macrofauna, con la vía digestiva como fuente fundamental de exposición, los test de toxicidad convencionales pueden adaptarse fácilmente a las necesidades concretas, aun cuando la interpretación final de los resultados y su extrapolación deben sustentarse sobre fundamentos ecotoxicológicos. En cualquier caso, no vamos a detenernos en este punto.

1.- Ensayos normalizados

Los ensayos normalizados son una serie de ensayos con un protocolo fijo establecido legalmente, que se utilizan fundamentalmente para la valoración de la toxicidad de productos puros, y que deben realizarse en determinadas condiciones perfectamente fijadas.

El ensayo toxicológico típico para la valoración de la toxicidad en suelos es el ensayo de toxicidad para gusanos de tierra con suelo artificial. Consiste en mantener gusanos de tierra, Eisenia foetida u otra especie semejante, en un suelo artificial (mezcla de turba esfágnea, arcilla caolinítica, arena de cuarzo y carbonato cálcico) al que se le ha añadido la sustancia a ensayar, y contar el número de supervivientes a los 14 días. Con los datos obtenidos a partir de cinco concentraciones en rango geométrico no separadas entre sí por un factor mayor a 1,8 se obtiene la CL 50 o

Aun cuando este tipo de ensayos permite una cantidad infinita de planteamientos, existen una serie de procedimientos generales que, en principio, son seguidos en todos los casos. Desde nuestro punto de vista, no tiene sentido entrar en una descripción pormenorizada de los posibles ensayos, pero si que es importante detenerse un poco en estos procedimientos generales.

1) Organismo de ensayo.- El organismo de ensayo puede recolectarse en el campo o cultivarse en conciones laboratoriales. En cualquier caso, debe garantizarse su identificación taxonómica, su estado de salud, y su adaptación a las condiciones de manejo en el laboratorio, para lo cual debe mantenerse en condiciones ambientales semejantes a las del ensayo durante un periodo de aclimatación mínimo, que suele oscilar entre una y dos semanas dependiendo de la especie. Así mismo deben mencionarse características tales como el tamaño, edad y sexo cuando sea posible calcularlos, estado de desarrollo, etc.

2) Sustrato.- Las condiciones del sustrato deben precisarse lo mejor posible, y cuando se trata de suelos, deben concretarse una serie de características básicas como pH, humedad, composición, gravimetría, etc. Cuando se utilizan suelos naturales como controles, debe mencionarse su procedencia y garatizar la ausencia de contaminantes que puedan modificar los resultados del ensayo, para lo cual deben proporcionarse datos analíticos y/o toxicológicos que demuestren este punto. El mejor sistema es probar que la especie con la que se va a trabajar, puede mantenerse en ese sustrato durante periodos de tiempo prolongados sin que se produzcan mortalidades ni problemas en la reproducción.

3) Condiciones del test.- Deben especificarse las condiciones de luz, temperatura, humedad relativa etc., a las que se ha realizado el ensayo, así como señalar el tipo de alimentación utilizado y la densidad (número y/o peso de organismos por unidad de superficie o volumen). Así mismo es conveniente especificar el tipo de recipientes, material con el que están hechos, sistema de limpieza utilizado, etc.

4) Substancia o muestra a ensayar.- Cuando se ensayan compuestos químicos, hay que conocer su composición cuantitativa, grado de pureza, procedencia, etc.. Siempre que sea posible, se realizarán análisis para confirmar que las

concentraciones reales son semejantes a las calculadas (concentraciones nominales). En el caso de muestras de campo, deben especificarse la procedencia de las muestras y los sistemas de muestreo empleados. En el caso de extractos y fracciones, es fundamental describir con detalle los sistemas de extracción/fraccionamiento, y los factores de concentración/dilución obtenidos.

5) Controles.- Todo ensayo toxicológico debe incluir controles que demuestren que el efecto observado se debe única y exclusivamente a la sustancia ensayada. Los controles deben realizarse de forma exactamente igual que el resto de los tratamientos, incluyendo todo tipo de solventes, etc., con la única diferencia de no incluir la sustancia ensayada. En ensayos de letalidad, la mortalidad máxima permisible en los controles suele estar alrededor del 10%, aunque este punto también depende del tipo de ensayo.

En algunos tests, es necesario incluir controles positivos, es decir, un tratamiento que incluya un tóxico de referencia a una concentración dada. Estos controles positivos permiten minimizar las diferencias existentes entre ensayos similares realizados en diferentes momentos o laboratorios. La toxicidad observada en los controles positivos debe estar en un rango predefinido en función de una serie de ensayos de intercalibración.

6).- Reproducibilidad.- Cualquier diseño experimental requiere un estudio de reproducibilidad y la realización de replicados.

7).- Parámetros de toxicidad.- En teoría, cualquier tipo de alteración puede utilizarse como parámetro de toxicidad. En muchos casos se utiliza la muerte de los individuos, letalidad, pero existen infinidad de parámetros subletales, relacionados con alteraciones anatómo-patológicas e histológicas, crecimiento, reproducción, actividades metabólicas, etc. Siempre que sea posible los parámetros se cuantifican de forma objetiva.

En estudios multi-concentración, suelen calcularse una serie de parámetros cuantitativos, como la concentración letal media (CL50), la concentración efectiva 50 (CE50), la concentración a la que no se observan efectos (NOEC) o la concentración mínima a la que se observan efectos (LOEC). Las

definiciones de estos parámetros se han incluido en una tabla al final del texto.

Un buen ejemplo de este tipo de ensayo lo constituye el test de reproducción de la lombriz de tierra Eisenia fetida andrei desarrollado por van Gestel y colaboradores en el National Institute of Public Health and Environmental Protection de Bilthoven, Holanda. Este test, se basa en el ensayo normalizado de toxicidad aguda sobre lombriz de tierra, modificándolo para valorar los efectos de un tóxico sobre la reproducción de la lombriz.

Se utilizan recipientes de vidrio de un litro en los que se introduce medio kilogramo de suelo artificial, en el centro del suelo, se hace un agujero que se rellena con estiércol bovino molido humedecido al 55%. En cada recipiente se introducen diez lombrices adultas que se mantienen durante un periodo de preexposición (aclimatación) de una semana a 20 °C en una cámara climatizada. Tras el periodo de aclimatización, las lombrices son expuestas durante tres semanas, a cinco concentraciones diferentes del tóxico, por cuadruplicado, y manteniendo otros cuatro grupos control. A las tres semanas, el contenido de cada recipiente se lava a través de dos mallas de 2 y 1 mm respectivamente, para recoger los capullos.

Para determinar el efecto del tóxico sobre la viabilidad de los capullos, estos se incuban durante cinco semanas en suelo artificial libre del tóxico. Los parámetros que utiliza este test son: supervivencia de los adultos, valorada mediante la CL50, fertilidad de los adultos (reducción en el número de capullos) valorada mediante la CE50 y la NOEC, y la viabilidad de los capullos, valorada mediante la NOEC.

Así mismo, debemos considerar que existen una gran cantidad de test desarrollados para valorar la eficacia de los pesticidas sobre un gran número de especies consideradas como "plagas", así como los efectos de las formulaciones comerciales y sus principios activos sobre organismos terrestres considerados "beneficiosos". Aun cuando el diseño experimental de este tipo de ensayos es diferente del utilizado en los test para el estudio de la ecotoxicidad, las condiciones de mantenimiento de los organismos, exposición,

etc., no presentan grandes diferencias, por lo que estos test pueden adaptarse fácilmente para que cumplan las condiciones generales antes enumeradas, ofreciendo un enorme abanico de posibilidades.

3.- Ensayos multi-especies y ensayos de campo.

Los ensayos no normalizados se diseñan específicamente para estudiar el efecto de uno o varios compuestos tóxicos sobre una o varias características funcionales y/o estructurales de los ecosistemas ligados al suelo. Evidentemente, los ensayos sobre una sola especie, proporcionan una información útil pero parcial, y existen muchos aspectos funcionales y estructurales que requieren un estudio más complejo que incluya interacciones entre diferentes especies representantes de distintos niveles de la cadena trófica.

En un suelo fértil, los organismos vivos representan alrededor del 5% de la materia no mineral, e incluyen fundamentalmente diferentes especies de insectos, arácnidos, miriápodos, nemátodos, anélidos, protozoarios, bacterias, hongos, algas y actinomicetos, sin considerar las raíces vivas. Evidentemente, en un sistema tan complejo, podemos considerar infinidad de tipos de ensayos, dependiendo del objetivo concreto del estudio.

En ecotoxicología es corriente utilizar ensayos utilizando varias especies a la vez, conocidos como microcosmos, cuando se realizan a pequeña escala, y mesocosmos, cuando se realizan a escala intermedia. En el medio acuático, existen una serie de sistemas laboratoriales de micro y mesocosmos bien desarrollados y experimentados, pero no ocurre así en el medio terrestre, por ello, la mayoría de estos estudios se realizan directamente en condiciones de campo, eligiendo zonas de referencia en las que se establecen parcelas, a las que se aplican diferentes concentraciones de la sustancia o mezcla a estudiar, manteniendo los correspondientes controles.

El sistema de microcosmos propuesto por Schettler-Wiegel y colaboradores, de la Universidad de Bremen, Alemania, puede considerarse como

un sistema intermedio entre ambos tipos de estudios y que aporta múltiples posibilidades.

Dicho sistema consiste en recoger suelo en una zona de referencia y tamizarlo sobre recipientes de PVC de 70 litros de volumen y 0,2 m² de superficie. Los recipientes, cerrados con malla y plástico transparente, se almacenan a 20 °C durante tres meses manteniendo una humedad equivalente al 60% de la capacidad total. Tras este periodo de aclimatación, se obtienen poblaciones homogéneas en todos los replicados, para muchos taxones de la mesofauna del suelo, incluyendo Enchytraeidae, Collembola y Acari; lo que permite aplicar el compuesto a estudiar y observar sus efectos a lo largo del tiempo, mediante la toma de muestras de 25 cm² subdivididas en tres capas de 4 cm de profundidad.

3.- Adaptación de ensayos toxicológicos de sedimentos

El mayor nivel de desarrollo de la ecotoxicología del medio acuático y la enorme interrelación agua-suelo, aconsejan la adaptación de ensayos toxicológicos desarrollados para el medio acuático, para el estudio y valoración ecotoxicológica de los suelos. Ya hemos comentado en el apartado de ensayos normalizados, que tests de toxicidad acuática, como el de Daphnia magna o el Microtox, se utilizan con frecuencia para la valoración de extractos y lixiviados, no obstante, las mayores posibilidades de adaptación las tienen, a nuestro juicio, los ensayos de valoración toxicológica de sedimentos.

Para este tipo de tests, se mezcla una muestra de suelo o sedimento con una determinada cantidad de agua (normalmente 200 g de sedimento o suelo con 800 g de agua), se deja decantar 24 horas, y se añade el organismo que se va a utilizar en el test, entre los cuales podemos encontrar microcrustáceos como Daphnia magna o Ceriodaphnia dubia, anfípodos como Hyaella azteca, dípteros como Chironomus tentans o C. riparus, y diferentes especies de invertebrados marinos y de estuarios. La duración de los test es variable, y en ocasiones se realizan en flujo continuo, es decir, el agua se está reemplazando

continuamente mediante un sistema de bombeo.

Cuando lo que se pretende ver es la posibilidad de que un suelo actúe como fuente de contaminación para aguas superficiales o profundas, pueden realizarse test de toxicidad con muestras de eluyentes obtenidas tras la mezcla en continuo de suelo y agua y la posterior centrifugación a 5000 g. En este caso, puede utilizarse cualquier tipo de ensayo de ecotoxicidad acuática, que incluyen una enorme batería de test tanto sobre una sola especie como multiespecies, sobre células in vitro, algas, infinidad de invertebrados y peces.

4.- Bioensayos confirmatorios

La finalidad fundamental de un ensayo de toxicidad es valorar el riesgo que una sustancia o un suelo contaminado tienen para un organismo vivo y los posibles efectos que puede tener. No obstante, en algunos casos, tenemos la situación opuesta: hemos observado una serie de efectos en el medio natural (p.e., mortalidades o ausencia de especies que deberían estar presentes, alteraciones en la germinación o crecimiento de las plantas, alteraciones en las actividades microbianas, etc.), y después de un estudio analítico hemos detectado una serie de concentraciones de contaminantes tóxicos, para los que no tenemos información toxicológica suficiente, y por tanto, no podemos establecer si los efectos observados se deben efectivamente o no a estos contaminantes.

En general podemos hablar de dos aplicaciones fundamentales en las que se usan bioensayos confirmatorios, la primera, para estudiar si el efecto u efectos observados pueden atribuirse a los niveles de contaminación del suelo, y la segunda para establecer relaciones causa-efecto entre las alteraciones observadas y uno o varios contaminantes específicos. Estas dos aplicaciones son, en realidad, niveles progresivos de un mismo planteamiento ecotoxicológico, pero hemos creído conveniente separarlas ya que, desde el punto de vista de los test de toxicidad que pueden utilizarse, presentan

planteamientos diferentes.

En el primer caso, debemos colocar el organismo test en contacto con el suelo contaminado, bien experimentalmente, tomando una muestra de suelo y llevándola al laboratorio, bien mediante una exposición en el campo. Estas exposiciones se realizan directamente en el caso de plantas, mientras que el empleo de animales requiere la utilización de sistemas semicerrados como los empleados por Greville y Morgan de la Universidad de Gales que utilizan cilindros de PVC enterrados y rellenos con el mismo suelo, manteniendo la estructura de las capas, en los que colocan los organismos a testar después de eliminar de forma manual las poblaciones preexistente de esos taxones concretos. Uno de los problemas fundamentales que suelen plantearse a la hora de realizar estos estudios de campo es la elección de un lugar que nos sirva de control, y que debe estar libre de contaminación, pero presentar condiciones físico-químicas, geológicas, biológicas y ambientales lo más parecidas posibles al lugar contaminado.

El segundo caso se plantea cuando los análisis físico-químicos nos indican la presencia de una concentración tóxica de determinada sustancia, pero no estamos seguros de poder atribuir los efectos observados a dicha sustancia. En este caso no basta con demostrar que el suelo tiene características tóxicas, sino que debemos comprobar que sustancia, o mezcla de sustancias, esta produciendo las alteraciones patológicas observadas. Es necesario por tanto, realizar un ensayo confirmatorio, que reproduzca las condiciones encontradas en el medio natural, y ver si cuando se añade la concentración de la sustancia (o mezcla) sospechosa, se reproducen los efectos observados.

La característica fundamental de los ensayos confirmatorios es su especificidad. Como decíamos antes, debemos reproducir en la mayor medida posible, las condiciones del sistema real que estamos estudiando, y sobre este "sistema reproducido en el laboratorio o en el propio campo" estudiar los efectos de las concentraciones detectadas. Como en todos los casos, es imprescindible un control (todas las condiciones pero sin compuestos tóxicos), y en muchos casos se estudia tanto la combinación de todos los contaminantes

en su conjunto, como el efecto de cada contaminante de forma individual, para poder establecer un diagnóstico concreto.

Al igual que las condiciones físico-químicas y ambientales, la elección de la especie o especies a estudiar, las concentraciones de los tóxicos y los parámetros de toxicidad vienen prefijados por los observados en el medio real. El periodo de exposición también debe estimarse en función de la información existente.

Salvo cuando se dispone de una zona de referencia, libre de contaminación, y con unas características edafológicas exactamente iguales a la de la zona afectada, el problema mayor de los bioensayos confirmatorios es conseguir un suelo artificial semejante al que se pretende estudiar. El problema fundamental es la biodisponibilidad del tóxico para la especie en cuestión, que debe ser semejante en ambos tipos de suelos. Cuando no se tiene información suficiente sobre este punto, puede realizarse un ensayo convencional sobre el suelo problema y diferentes suelos artificiales en los que se estudie la cinética de acumulación y factores de bioconcentración, que definan que características debe tener el suelo para conseguir biodisponibilidades semejantes.

PROCEDIMIENTOS DE IDENTIFICACION POR VALORACION TOXICOLOGICA

La complementaridad entre los ensayos toxicológicos y los análisis físico-químicos aparece perfectamente clara en los estudios de identificación por valoración toxicológica. En ellos se combinan técnicas de fraccionamiento/concentración de muestras complejas con metodologías de valoración toxicológica, para establecer en que fracciones aparece la toxicidad, y proceder a la identificación química de los compuestos tóxicos detectados en dichas fracciones, sin necesidad de identificar los compuestos presentes en aquellas fracciones que no tienen toxicidad.

Este tipo de procedimientos se utilizan para realizar caracterizaciones toxicológicas de muestras complejas, tales como vertidos industriales o suelos

altamente contaminados. En estos casos, nos encontramos frecuentemente con una gran cantidad de sustancias, muchas de las cuales no son "contaminantes típicos", y cuya identificación analítica sería larga y muy costosa. La identificación por valoración toxicológica pretende descomponer la muestra compleja en fracciones más simples, estudiando la toxicidad de cada una de las fracciones. Una vez obtenidas fracciones mucho menos complejas que la muestra inicial, puede procederse a su identificación analítica.

En el caso de suelos y residuos sólidos, el primer paso es la extracción de los posibles tóxicos. Esta extracción puede realizarse directamente mediante lixiviación con agua (a distintos pHs) o utilizando técnicas de extracción sólido-líquido con solventes orgánicos, entre los que el más utilizado es el diclorometano. Para comprobar que el procedimiento de extracción ha sido eficaz, debe realizarse un test de toxicidad, con la muestra de suelo una vez extractada, utilizando por ejemplo el test con la lombriz de tierra. Es imprescindible utilizar un control extrayendo con el mismo sistema una muestra de suelo de referencia no contaminado. Una vez, obtenido un extracto que contenga de forma mayoritaria la toxicidad observada en la muestra original, se procede a efectuar fraccionamientos, por ejemplo mediante resinas de intercambio o cualquier tipo de cromatografía, observando como se va distribuyendo la toxicidad. En principio, puede utilizarse cualquier test de toxicidad, in vivo o in vitro, pero evidentemente se tiende a utilizar test sencillos y de periodos de exposición cortos. En muchos casos, y dada la repercusión de un medio sobre el otro, se utilizan directamente test de toxicidad sobre organismos acuáticos, que como ya hemos comentado, están mucho más desarrollados.

Dependiendo de las exigencias del tipo de test de toxicidad elegido, pueden utilizarse fraccionamientos más o menos resolutivos. En algunos casos, por ejemplo cuando se utilizan tests sobre cultivos celulares, puede obtenerse incluso cada sustancia individualmente, utilizando técnicas muy resolutivas como HPLC analítica. Una vez conocida la fracción o fracciones tóxicas, se procede a la identificación de las sustancias, por espectrometría de masas, espectroscopía infrarroja, resonancia magnética nuclear, o cualquier otra técnica disponible.

en su conjunto, como el efecto de cada contaminante de forma individual, para poder establecer un diagnóstico concreto.

Al igual que las condiciones físico-químicas y ambientales, la elección de la especie o especies a estudiar, las concentraciones de los tóxicos y los parámetros de toxicidad vienen prefijados por los observados en el medio real. El periodo de exposición también debe estimarse en función de la información existente.

Salvo cuando se dispone de una zona de referencia, libre de contaminación, y con unas características edafológicas exactamente iguales a la de la zona afectada, el problema mayor de los bioensayos confirmatorios es conseguir un suelo artificial semejante al que se pretende estudiar. El problema fundamental es la biodisponibilidad del tóxico para la especie en cuestión, que debe ser semejante en ambos tipos de suelos. Cuando no se tiene información suficiente sobre este punto, puede realizarse un ensayo convencional sobre el suelo problema y diferentes suelos artificiales en los que se estudie la cinética de acumulación y factores de bioconcentración, que definan que características debe tener el suelo para conseguir biodisponibilidades semejantes.

PROCEDIMIENTOS DE IDENTIFICACION POR VALORACION TOXICOLOGICA

La complementaridad entre los ensayos toxicológicos y los análisis físico-químicos aparece perfectamente clara en los estudios de identificación por valoración toxicológica. En ellos se combinan técnicas de fraccionamiento/concentración de muestras complejas con metodologías de valoración toxicológica, para establecer en que fracciones aparece la toxicidad, y proceder a la identificación química de los compuestos tóxicos detectados en dichas fracciones, sin necesidad de identificar los compuestos presentes en aquellas fracciones que no tienen toxicidad.

Este tipo de procedimientos se utilizan para realizar caracterizaciones toxicológicas de muestras complejas, tales como vertidos industriales o suelos

altamente contaminados. En estos casos, nos encontramos frecuentemente con una gran cantidad de sustancias, muchas de las cuales no son "contaminantes típicos", y cuya identificación analítica sería larga y muy costosa. La identificación por valoración toxicológica pretende descomponer la muestra compleja en fracciones más simples, estudiando la toxicidad de cada una de las fracciones. Una vez obtenidas fracciones mucho menos complejas que la muestra inicial, puede procederse a su identificación analítica.

En el caso de suelos y residuos sólidos, el primer paso es la extracción de los posibles tóxicos. Esta extracción puede realizarse directamente mediante lixiviación con agua (a distintos pHs) o utilizando técnicas de extracción sólido-líquido con solventes orgánicos, entre los que el más utilizado es el diclorometano. Para comprobar que el procedimiento de extracción ha sido eficaz, debe realizarse un test de toxicidad, con la muestra de suelo una vez extractada, utilizando por ejemplo el test con la lombriz de tierra. Es imprescindible utilizar un control extrayendo con el mismo sistema una muestra de suelo de referencia no contaminado. Una vez, obtenido un extracto que contenga de forma mayoritaria la toxicidad observada en la muestra original, se procede a efectuar fraccionamientos, por ejemplo mediante resinas de intercambio o cualquier tipo de cromatografía, observando como se va distribuyendo la toxicidad. En principio, puede utilizarse cualquier test de toxicidad, in vivo o in vitro, pero evidentemente se tiende a utilizar test sencillos y de periodos de exposición cortos. En muchos casos, y dada la repercusión de un medio sobre el otro, se utilizan directamente test de toxicidad sobre organismos acuáticos, que como ya hemos comentado, están mucho más desarrollados.

Dependiendo de las exigencias del tipo de test de toxicidad elegido, pueden utilizarse fraccionamientos más o menos resolutivos. En algunos casos, por ejemplo cuando se utilizan tests sobre cultivos celulares, puede obtenerse incluso cada sustancia individualmente, utilizando técnicas muy resolutivas como HPLC analítica. Una vez conocida la fracción o fracciones tóxicas, se procede a la identificación de las sustancias, por espectrometría de masas, espectroscopía infraroja, resonancia magnética nuclear, o cualquier otra técnica disponible.

Incluso antes de obtener la identidad química de la sustancia o sustancias tóxicas, la concentración de una sustancia puede valorarse directamente mediante la toxicidad de la fracción en la que aparece, lo que permite, sobretodo cuando se utilizan fraccionamientos de alta resolución como HPLC, obtener información adicional sobre la sustancia y su toxicidad aun antes de su identificación química. De esta forma, podemos estudiar la persistencia del tóxico en el medio, su degradación y coeficiente de reparto, estimar su potencial de bioacumulación, o determinar una serie de posibles efectos subletales, incluyendo el riesgo de mutagenicidad y carcinogenicidad, sin necesidad de conocer el nombre químico y la estructura del compuesto tóxico.

CONCLUSIONES

Aun cuando los test de toxicidad para el estudio de la contaminación de los suelos no están tan bien desarrollados como en el caso de la contaminación de las aguas, existen numeros ensayos y adaptaciones cuya utilidad está suficientemente probada, sobretodo en el caso de los ensayos sobre una sola especie.

Este tipo de estudios cubre un amplio abanico de posibilidades, pudiendose emplear para la predicción del riesgo de contaminantes, la valoración de situaciones concretas, la identificación por valoración toxicológica, o la confirmación de efectos nocivos observados en areas específicas. El rendimiento real que puede obtenerse depende de la concreción de los objetivos y las características de la metodología empleada. En general, y para el caso específico de la valoración del riesgo de compuestos puros, se considera que pueden obtenerse buenas predicciones cualitativas combinando ensayos sobre una sola especie con ensayos de microcosmos, mesocosmos y pruebas de campo; no obstante la metodología existente no permite realizar predicciones cuantitativas, aunque si pueden establecerse margenes entre los niveles de exposición y los niveles de seguridad.

En el caso de estudios sobre los niveles de contaminación de zonas concretas, los ensayos toxicológicos son un complemento esencial de los

análisis físico-químicos. Siempre que sea posible, debe confirmarse que se han analizado todos los compuestos toxicológicamente importantes, mediante un test de toxicidad que compare la muestra real con una muestra reconstituida. La utilidad de la combinación de ambas metodologías es particularmente útil en el caso de compuestos orgánicos, con cientos de miles de sustancias diferentes arrojados al medio ambiente, y para el estudio de la biodisponibilidad de cualquier tipo de tóxico, incluyendo los metales pesados, ya que dicha biodisponibilidad se ve tremendamente afectada por las características concretas de cada tipo de suelo.

ALGUNAS REFERENCIAS IMPORTANTES

Eisackers, H. y van de Bund, C.F. (1980) Effects on soil fauna. In Interactions between herbicides and the soil, R.J. Hance, ed. pp 255-305 Academic Press, New York.

Cairns, J. Jr., Niederlehner, B.R. and Orvos, D.R. Eds. (1992) Predicting ecosystem risk. 347 pp. Princeton Scientific Publishing Co., Princeton.

Carson, P. y Moulden, J. (1991) Green is Gold. Business talking to business about the environmental revolution. 216 pp. Harper Business, Toronto.

Lokke, H., Tyle, H y Bro-Rasmussen, F. Eds. (1989) Proceedings of the 1st European Conference on Ecotoxicology. 544 pp. The Technical University of Denmark, Odesa,

Loomis, T.A. (1982) Fundamentos de Toxicología. 274 pp. Editorial Acribia, Zaragoza.

ANEXO

1.- TERMINOLOGIA UTILIZADA EN PRUEBAS TOXICOLÓGICAS

Aclimatación: Adaptación fisiológica de los organismos del test a determinadas condiciones experimentales.

Antagonismo: Utilizado para definir una mezcla de sustancias cuya toxicidad es menor a la esperada de acuerdo con el conocimiento de las toxicidades individuales de cada sustancia. Algunos autores utilizan el término "menor que aditivo", restringiendo la utilización de antagonismo a la mezcla cuya toxicidad es menor que la observada para alguna de las sustancias individualmente.

Bioacumulación: Acumulación de una sustancia en un organismo vivo. En ecotoxicología suele utilizarse para referirse a las posibilidades de acumulación de una sustancia en los diferentes niveles de la cadena trófica.

Biodisponibilidad: Capacidad de una sustancia para alcanzar a un organismo vivo o a su cadena trófica. La fracción biodisponible es la parte de un compuesto o elemento químico que es capaz de ser absorbida por los seres vivos, y por tanto la única que es capaz de producir efectos tóxicos.

Bioensayo: La utilización de material vivo para medir la concentración de una sustancia, determinando su capacidad para producir un efecto específico. Estrictamente hablando, un test de toxicidad no es bioensayo, aun cuando en toxicología suelen utilizarse ambos términos como sinónimos.

Biomagnificación: Acumulación de una sustancia por encima de los niveles de acumulación esperados en función de sus características físico-químicas como consecuencia de un proceso biológico.

CE50: Concentración efectiva media: Concentración del tóxico que produce una respuesta concreta en la mitad de la población expuesta.

CL50: Concentración letal media: Concentración del tóxico que produce la muerte de la mitad de la población expuesta.

Concentración Umbral: La mínima concentración de tóxico necesaria para producir una respuesta seleccionada.

Curva concentración-respuesta: La curva obtenida cuando se dibujan los diferentes porcentajes de respuesta, obtenidos tras la exposición de lotes de animales a diferentes concentraciones de tóxico durante un periodo de tiempo dado, frente a las concentraciones utilizadas.

Curva dosis-respuesta: Similar a la curva concentración respuesta cuando se conoce la cantidad de sustancia (dosis) administrada a cada animal.

Ensayo de Mesocosmos: Ensayo de toxicidad intermedio entre un microcosmos y una exposición real en campo, en el que se intentan valorar, en condiciones reproducibles, los efectos de una sustancia sobre un ecosistema.

Ensayo de Microcosmos: Test de toxicidad en el que se reproducen varios eslabones de la cadena trófica a nivel experimental y pequeña escala. Suele utilizarse un organismo autótrofo, un consumidor primario y un consumidor secundario que se exponen al tóxico simultáneamente en condiciones controladas.

Factor de aplicación: Un factor (normalmente múltiplo de diez) por el que se divide las concentraciones detectadas como tóxicas para obtener una concentración, frecuentemente considerada de forma arbitraria como un nivel aceptable en el suelo, agua, aire, etc.

Factor de Bioconcentración: Razón entre la concentración de una sustancia en un organismo y la concentración de la sustancia en el medio que le rodea.

LOEC (Lowest-Observed-Effect-Concentration): Concentración más baja para la cual se observa un efecto determinado. Suele calcularse como la concentración más baja para la que se observan diferencias significativas frente al grupo

control.

NOEC (No-Observed-Effect-Concentration): Concentración más alta para la cual no se observa un efecto determinado. Suele calcularse como la concentración más alta para la que no se observan diferencias significativas frente al grupo control.

Sinergismo: Cualquier acción conjunta de varios tóxicos. No obstante se utiliza frecuentemente para referirse a mezclas cuyos efectos son mayores que los esperados de acuerdo con el conocimiento de las toxicidades individuales de cada sustancia.

Test de toxicidad: La utilización de material viviente para definir la naturaleza y grado de efectos perjudiciales producidos por una sustancia o mezcla de sustancias.

Test de toxicidad aguda: Un test para determinar la toxicidad aguda de una sustancia, suelo, agua, concentrado, fracción, efluente, etc. Suele utilizarse para calcular la CL50.

Test de toxicidad crónica: Un test para determinar la toxicidad crónica de una sustancia. Además de la mortalidad, suelen utilizarse diferentes parámetros subletales (crecimiento, reproducción, etc.) y calcularse los valores NOEC y LOEC.

Tolerancia: Resistencia a un tóxico adquirida por un ser vivo después de una exposición continua o repetida al tóxico.

Toxicidad aditiva: La toxicidad de una mezcla de compuestos que es igual a la esperada de la simple adición (suma algebraica de los efectos) de las toxicidades conocidas de cada uno de los componentes individuales.

Toxicidad aguda: Las propiedades nocivas de una sustancia que se demuestran en un periodo de exposición corto (horas a días). Comúnmente aplicada a efectos rápidamente letales.

Toxicidad crónica: Las propiedades nocivas de una substancia que se demuestras tras periodos de exposición prololgados (a partir de un tercio de la esperanza media de vida para la especie; usualmente meses a años).

TOXICIDAD PARA GUSANOS DE TIERRA

ENSAYO CON SUELO ARTIFICIAL

1. MÉTODO

1.1. Introducción

En este ensayo de laboratorio, la sustancia con la que se va a experimentar se añade a un suelo artificial en el que se colocan gusanos durante 14 días. Después de este período (que, opcionalmente, puede ser de siete días) se examina el efecto letal de la sustancia sobre los gusanos. Este ensayo provee un método que permite investigar, a relativamente corto plazo, los efectos causados por sustancias químicas sobre los gusanos, por absorción oral o cutánea.

1.2. Definición y unidades

CL₅₀: Concentración de una sustancia que se considera la causante de la muerte del 50 % de los animales investigados durante el período de ensayo.

1.3. Sustancia de referencia

Se utiliza periódicamente una sustancia de referencia como medio para demostrar que la sensibilidad del sistema de ensayo no ha cambiado de manera significativa.

Se recomienda que esta sustancia sea la cloroacetamida de grado analítico.

1.4. Principio del ensayo

Por ser el suelo un medio variable, para este ensayo se utiliza marga artificial definida cuidadosamente. Los gusanos adultos de la especie *Eisenia foetida* (véase la nota del Anexo) se mantienen en una tierra artificial que se trata con diferentes concentraciones de la sustancia de ensayo. El contenido de los recipientes se extiende sobre una bandeja a los 14 días (opcionalmente, pueden ser siete) del comienzo del ensayo y se cuentan los gusanos supervivientes para cada concentración.

1.5. Criterios de calidad

El ensayo se proyecta de forma que sea lo más reproducible posible con respecto al sustrato y al organismo de ensayo. La mortalidad en los controles no debe exceder del 10 % al final del ensayo, o de lo contrario éste no es válido.

1.6. Descripción del método de ensayo

1.6.1. Materiales

1.6.1.1. Sustrato de ensayo

Como sustrato básico de ensayo usa un suelo artificial definido.

a) Sustrato básico (los porcentajes se expresan en términos de peso en seco:

- 10 % de turba esfágnea (con un pH lo más cercano posible a 5,5-6,0, sin restos visibles de plantas y finamente molida).
- 20 % de arcilla de caolinita, preferiblemente con más de un 50 % de caolinita
- Alrededor del 69 % de arena de cuarzo industrial (predominando la arena fina, en la que más del 50 % de sus partículas sean de un tamaño de 0,05 a 0,2 mm). Si la sustancia no es lo suficientemente dispersable en agua, se deberán mantener disponibles 10 g por cada recipiente de ensayo para mezclarlos con la sustancia de ensayo más adelante.
- Alrededor de un 1 % de carbonato cálcico (CO₃Ca), pulverizado y químicamente puro, que se añade con el fin de que el valor del pH sea de 6,0 ± 0,5.

b) Sustrato de ensayo:

El sustrato de ensayo contiene el sustrato básico, la sustancia de ensayo y agua desionizada.

El contenido de agua oscila entre el 25 y el 42 % del peso en seco del sustrato básico. El contenido de agua de un sustrato se determina secando una muestra a una temperatura de 105° C, hasta alcanzar un peso constante. El criterio clave consiste en humedecer la tierra artificial hasta un punto en que no quede agua estancada. Se debe tener cuidado al hacer la mezcla, de manera que se obtenga una distribución uniforme de la sustancia de ensayo y del sustrato. Deberá registrarse la manera en que se introduce la sustancia de ensayo en el sustrato.

c) Sustrato de control:

El sustrato de control contiene el sustrato básico y agua. Si se usa un agente aditivo, el sustrato de control adicional debe contener la misma cantidad de agente aditivo.

1.6.1.2. Recipientes de ensayo

Se utilizan recipientes de cristal (cubiertos adecuadamente con membranas, tapaderas o película de plástico con agujeros de ventilación) aproximadamente de un litro de capacidad y llenos de una cantidad de sustrato de ensayo húmedo o de control que sea equivalente a un peso en seco de 500 g de sustrato.

1.6.2. Condiciones del ensayo

Los recipientes se deberán mantener en cámaras climatizadas, a una temperatura de 20 (\pm 2)°C, con luz continua. La intensidad de la luz será de 400 a 800 lux.

El período de ensayo dura 14 días, aunque, opcionalmente, se puede evaluar la mortalidad a los siete días del comienzo del ensayo.

1.6.3. Procedimiento de ensayo**Concentraciones del ensayo**

Las concentraciones de la sustancia de ensayo se expresan en peso de sustancia por peso en seco de sustrato básico (mg/kg).

Ensayo para determinar la gama de concentraciones

Por medio de este ensayo se determina la gama de concentraciones que ocasiona porcentajes de mortalidad de 0 a 100; con esta información se establece la gama de concentraciones que se vaya a utilizar en el ensayo definitivo.

La sustancia se estudiará a las siguientes concentraciones: 1 000, 100, 10, 1, 0,1 mg de sustancia / kg de sustrato de ensayo (peso en seco).

Cuando vaya a realizarse un ensayo definitivo, bastará con un lote de ensayo para cada concentración y otro para el sustrato de control sin tratar, cada uno de ellos con diez gusanos, para llevar a cabo el ensayo de determinación de la gama de concentraciones.

Ensayo definitivo

Los resultados del ensayo para determinar la gama de concentraciones se usan para elegir cinco concentraciones como mínimo, en serie geométrica, que abarquen la gama de mortalidad del cero al 100 % y que difieran entre sí en un factor constante que no exceda de 1,8.

En los ensayos en que se utilice esta serie de concentraciones se estimará el valor de CL₅₀ y de sus límites de confianza de la manera más precisa posible.

En el ensayo definitivo se utilizan, como mínimo, cuatro lotes de ensayo por concentración y cuatro sustratos de control sin tratar, cada uno de ellos con diez gusanos. Los resultados de estos lotes reproducidos son la media y la desviación típica.

Cuando de dos concentraciones consecutivas, en una proporción de 1,8, sólo se obtienen los porcentajes de mortalidad de 0 % y 100 %, estos dos valores son suficientes para indicar la gama en la que se encuentra el valor de CL₅₀.

Mezcla del sustrato de ensayo básico y de la sustancia de ensayo

Siempre que sea posible, el sustrato de ensayo no deberá estar compuesto de ningún otro agente adicional que no sea agua. Inmediatamente antes del comienzo del ensayo, se mezcla una emulsión o dispersión de la sustancia de ensayo en agua desionizada disolvente con el sustrato de ensayo básico, o se rocía dicha emulsión sobre éste de manera uniforme con un rociador cromatográfico fino o con un aparato similar.

Si la sustancia de ensayo no es soluble en agua, puede disolverse en el mínimo volumen posible de un disolvente orgánico apropiado (por ejemplo, hexano, acetona o cloroformo).

Para solubilizar, dispersar o emulsionar la sustancia de ensayo sólo pueden utilizarse los agentes que se volatilizan rápidamente. El sustrato de ensayo debe ser ventilado antes de usarlo. Se repondrá la cantidad de agua evaporada. El sustrato de control deberá contener la misma cantidad de agente aditivo. Si la sustancia de ensayo no fuese soluble, dispersable o emulsionable en disolventes orgánicos, se mezclarán 10 g de una mezcla de arena de cuarzo finamente molido y la cantidad necesaria de sustancia de ensayo para tratar 500 g (peso en seco) de suelo artificial, con 490 g (peso en seco) de sustrato de ensayo.

Por cada lote de ensayo, se coloca en cada recipiente de cristal una cantidad de sustrato de ensayo húmedo equivalente a 500 g de peso en seco, y en la superficie del mismo se colocan diez gusanos, que han sido acondicionados durante 24 horas en un sustrato básico húmedo similar y a los que, después de lavarlos rápidamente, se les ha extraído el exceso de agua con papel de filtro antes de usarlos.

Los recipientes se cubren con tapas de plástico perforado, platos o película para evitar el secado del sustrato, y se guardan bajo las condiciones de ensayo durante 14 días.

Se evaluarán los resultados después de 14 días (u opcionalmente, después de siete días) del comienzo del ensayo. El sustrato se extiende en una placa de vidrio o de acero inoxidable. Se examinan los gusanos y se determina el número de supervivientes. Los gusanos se consideran muertos si no responden a un suave estímulo mecánico en la parte frontal de su cuerpo.

Cuando el examen se efectúa a los siete días, el recipiente se vuelve a llenar con el sustrato y los gusanos supervivientes se colocan otra vez en la superficie del mismo.

1.6.4. Organismos de ensayo

Los organismos de ensayo deberán ser adultos de la especie *Eisenia foetida* (véase la nota en el Anexo) (como mínimo con dos meses de edad y con clitelo) y de un peso húmedo de 300 a 600 mg (véase el Anexo para el método de reproducción).

2. DATOS

2.1. Tratamiento y evaluación de los resultados

Las concentraciones de la sustancia ensayada se registran con referencia a los porcentajes correspondientes de gusanos de tierra muertos.

Cuando los datos son adecuados, el valor de CL_{50} y los límites de fiabilidad ($p = 0,05$) se determinan por medio de métodos estándar (como el de Litchfield y Wilcoxon, 1949, o un método equivalente). El valor de CL_{50} debe ser expresado en mg de sustancia de ensayo por kg de sustrato de ensayo (peso en seco).

En los casos en que la pendiente de la curva de concentración es tan pronunciada que no puede calcularse el valor de CL_{50} , se considera suficiente una estimación gráfica de este valor.

Cuando de dos concentraciones consecutivas en una proporción de 1,8 sólo se obtienen porcentajes de mortalidad de 0% y 100%, estos dos valores son suficientes para indicar la gama en la que se encuentra el valor de CL_{50} .

3. INFORMES

3.1. Informe del ensayo

El informe sobre el ensayo incluirá, si fuera posible:

- declaración en la que conste que el ensayo se ha efectuado de conformidad con los criterios de calidad mencionados anteriormente
- tipo de ensayo efectuado (ensayo de determinación de la gama de concentraciones y/o ensayo definitivo)
- descripción exacta de las condiciones del ensayo o declaración en la que conste que el ensayo se ha efectuado de conformidad con el método; se informará de cualesquiera diferencias con respecto a dicho método
- descripción exacta de la manera en que se ha mezclado la sustancia de ensayo con el sustrato de ensayo básico
- información acerca de los organismos de ensayo (especie, edad, peso medio y gama de variación, condiciones relativas a reproducción y cría, abastecedor)
- método usado en la determinación del valor de CL_{50}
- resultados del ensayo, incluidos todos los datos utilizados
- descripción de los síntomas o de los cambios en el comportamiento de los organismos de ensayo que se hayan observado
- mortalidad en los sustratos de control
- valor de CL_{50} o la máxima concentración con mortalidad y la mínima con una mortalidad del 100%, después de 14 días (y opcionalmente después de siete días) del comienzo del ensayo
- trazado de la curva de concentración — respuesta
- resultados obtenidos con la sustancia de referencia, ya sea en relación con el ensayo actual o con ejercicios previos de control de calidad.

4. REFERENCIAS

- (1) OCDE, París, 1981, *Directriz para pruebas 207*. Decisión del Consejo C(81) 30 final.
- (2) Edwards, D. A. and Lofty, J. R., 1977. *Biology of Earthworms*. London: Chapman and Hall, 331 pp.
- (3) Bouche, M. B. 1972. *Lombriciens de France, Ecologie et Systematique*. Publ. Institut National de la Recherche Agronomique, 671 pp.
- (4) Litchfield, J. T. and Wilcoxon, F., 1949. A simplified method of evaluating dose-effect experiments. *J. Pharm. Exp. Therap.*, 96, 99-113.
- (5) CEE 1983. *Development of a standardized laboratory method for assessing the toxicity of chemical substances to earthworms*. Report EUR 8714 EN.
- (6) Umweltbundesamt/Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Berlin, 1984, Verfahrensvorschlag «Toxizitätstest am Regenwurm *Eisenia foetida* in künstlichem Boden», in: Rudolph/Boje: *Ökotoxikologie*, ecomed, Landsberg, 1986.

Anexo

Reproducción y cría de los gusanos con anterioridad al ensayo

A fines de reproducción, se colocan en una caja de cría con sustrato fresco de 30 a 50 gusanos adultos, y se sacan después de 14 días. Estos animales se pueden utilizar para lotes de reproducción adicionales. Los gusanos nacidos de los capullos se utilizan en los ensayos una vez que han alcanzado la madurez (según las condiciones prescritas, después de dos a tres meses).

Condiciones de reproducción y cría

Cámara climatizada: a una temperatura de $20 (\pm 2)^\circ \text{C}$, preferiblemente con luz continua (intensidad de 400 a 800 lux).

Cajas de reproducción: recipientes poco profundos apropiados, con un volumen de 10 a 20 litros.

Sustrato: *Eisenia foetida*: Se puede criar en los excrementos de varios animales. Como medio de crianza se recomienda utilizar una mezcla con un 50% en volumen de turba y el otro 50% de excrementos de vaca o caballo. Este medio debe tener un valor aproximado de pH entre 6 y 7 (regulado con carbonato cálcico) y una conductividad iónica baja (menos de 6 mmhos o una concentración de sal del 0,5%).

El sustrato debe estar húmedo, pero no demasiado mojado.

Además del método expuesto anteriormente, se pueden utilizar otros procedimientos con éxito.

Nota: Existen dos razas de *Eisenia foetida*, que algunos taxonomistas han subdividido en especies (Bouche, 1972). Estas dos razas son morfológicamente similares, aunque una de ellas, la *Eisenia foetida foetida*, exhibe rayas o bandas transversales típicas en los segmentos, mientras que a la otra, la *Eisenia foetida andrei*, de color rojizo jaspeado, le faltan. Siempre que sea posible se utilizará la *Eisenia foetida andrei*. Se pueden utilizar otras especies, siempre que se disponga de la metodología necesaria.

APLICACION DE LAS TECNICAS DE ABSORCION Y EMISION ATOMICA AL ANALISIS INORGANICO DE SUELOS Y SEDIMENTOS.

SANTIAGO DEL BARRIO MARTIN
INSTITUTO TECNOLOGICO GEOMINERO DE ESPAÑA

INTRODUCCION

Es de sobra conocido la importancia actual que tiene la determinación de los elementos inorgánicos que como resultado de fuentes externas, fundamentalmente procesos industriales, se vierten al medio ambiente. Este hecho se traduce en la contaminación del aire, agua y suelos por elementos que pueden pasar al organismo del hombre y de otros animales.

La espectroscopia de absorción atómica (AAS) y la espectroscopia de emisión (AES) son las técnicas analíticas con mayor aplicación al análisis de elementos inorgánicos. En AAS, el empleo de sistemas de atomización tales como el horno de grafito y la generación de hidruros volátiles ha permitido adaptarla a los requisitos cada vez mas severos que impone la gequímica mediambiental en cuanto a límites de detección.

La espectroscopia de emisión plasma acoplado por inducción (ICP-AES), mas moderna que las anteriores, posee meritos probados en este campo y su utilización se ha generalizado en los laboratorios de todo el mundo. No podemos decir que entre en competencia con las anteriores, sino que es complementaria a las mismas, ya que en la actualidad es mayor el número de elementos que se requiere determinar por muestra (10 ó mas). La posibilidad del análisis simultaneo junto con el mayor rango lineal de respuesta entre intensidad de emisión y concentración de analito son ventajas indiscutibles del ICP-AES.

La espectroscopia de masas con fuente de ionización ICP (ICP-MS) es la técnica de mas reciente implantación. Está demostrando una gran aplicación en el análisis de muestras con un gran impacto ambiental como son los suelos y los sedimentos.

PROCEDIMIENTOS DE PUESTA EN SOLUCION

El análisis instrumental de contaminantes inorgánicos de suelos y sedimentos por AAS o por ICP-AES, requiere la previa disolución de las muestras.

Los procedimientos de solubilización pueden clasificarse en dos grandes grupos atendiendo a la energía de los ataques: descomposiciones fuertes capaces de liberar la totalidad o la mayor proporción de los elementos traza de las redes minerales. descomposiciones débiles o parciales cuyo fin es poner en disolución elementos debilmente unidos o asociados a una fracción particular de la muestra.

Descomposición

Reactivos

Descomposiciones fuertes:

-Digestiones con acidos minerales concentrados

HNO₃, HCl, HClO₄, HF

-Fusiones:

- fusiones ácidas
- sublimación con haluros amónicos
- fusiones alcalinas
- fusiones alcalinas-oxidantes

KHSO₄, K₂S₂O₇
NH₄I, NH₄Cl
Na₂CO₃, NaOH, LiBO₂
Na₂O₂, Na₂CO₃ + KNO₃

Descomposiciones parciales:

- Digestiones con ácidos minerales diluidos
- Extracciones selectivas

0.1 - 1.0 N HCl

ácido acético, EDTA

Técnicas de concentración:

- Extracción con disolventes orgánicos
- Intercambio iónico

MIBK

DIGESTIONES ACIDAS

Los materiales geológicos, en general, son atacados por los ácidos minerales concentrados, siendo este procedimiento el mas extendido para la puesta en solución de este tipo de muestras. Su desarrollo ha seguido una doble vertiente, según interese ó no retener el silicio en la solución. Si el silicio no se va a determinar se elimina como tetrafluoruro de silicio durante un ataque a sequedad en presencia de ácido fluorhídrico. En caso contrario, se puede mantener en solución trabajando con reactores a presión y acomplejándolo después del ataque con ácido bórico. Ambos procedimientos permiten tratar hasta 1 g de muestra por 100 ml de solución y son básicos para la determinación de elementos traza en la red mineral.

La digestión con ácidos tiene la ventaja sobre las disgregaciones con fundentes de introducir una mínima cantidad de cationes extraños (impurezas propias del ácido) en la solución resultante así como un menor contenido salino. El factor tiempo también juega a favor de los ataques ácidos cuando el número de muestras a analizar es muy elevado.

Acido fluorhidrico:

El HF mezclado con otros ácidos minerales, generalmente HNO_3 + HClO_4 , descompone la mayoría de los materiales silicatados, dejando una vez evaporada la muestra un residuo de sales perclóricas que posteriormente son digeridas por el HCl diluido para su posterior determinación.

Acido perclórico + ácido nítrico:

Una mezcla (1+4) de HClO_4 + HNO_3 solubiliza la mayor parte de los metales pesados presentes en las muestras y que no formen parte de las redes silicatadas. Los elementos que pueden ser analizados por este procedimiento de digestión incluyen el Cu, Pb, Zn, Cd, Mn, Fe, Co, Ni, Na.

Acido nítrico:

El HNO_3 concentrado tiene un efecto menos energético que la mezcla anterior. Permite poner en disolución Cu, Pb, Zn, Cd, Hg, y Ag.

Acido clorhídrico:

El HCl concentrado y en caliente ataca los minerales de Fe y es parcialmente efectivo para los de As y Sb.

Agua Regia:

La mezcla 3+1 de HCl y HNO_3 tiene unas características de extracción similares a las de la mezcla $\text{HClO}_4 + \text{HNO}_3$, pero resulta mas efectiva en la puesta en solución de sulfuros metálicos. En sedimentos residuales el agua regia solubiliza mas del 90% de As, Cd, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, V y Zn. Para evitar la pérdida de elementos volátiles es conveniente realizar este ataque en reactores a presión.

En el campo del análisis mediambiental, no siempre es necesario llegar a una digestión completa de los sedimentos y suelos ya que los agentes contaminantes están asociados generalmente a la superficie de las partículas del material incluyendo sus capas orgánicas e inorgánicas. Este hecho hace que en cada caso se tenga que elegir adecuadamente el ataque ácido a utilizar y fijar cuidadosamente las condiciones experimentales del mismo.

FUSIONES

Las fusiones o disgregaciones con fundentes son métodos efectivos para descomponer ciertos minerales resistentes total o parcialmente a los ataques ácidos (cromita, zircón, casiterita). Entre los fundentes mas empleados para el posterior análisis instrumental de las muestras se encuentran el peróxido sódico (Na_2O_2) y el metaborato de litio (LiBO_2).

EXTRACCIONES SELECTIVAS

Los procedimientos de extracción selectiva emplean reactivos que permiten extraer la fracción del analito el cual se encuentra en una forma química específica o en una determinada fase. Tienen su mayor aplicación en la extracción de micronutrientes de un suelo que pueden ser asimilables por las plantas (especialmente metales tóxicos).

Reactivos mas comunes:

- (i) ácido acético 0.5 M: Para especies catiónicas: Ca, Co, Fe, K, Mg, Na, Ni, Zn.
- (ii) acetato amónico neutro: Para la extracción de elementos que aparecen en forma aniónica : Mo, Mn.
- (iii) EDTA ó DTPA (diethylene-triamino pentaacético), solución 0.05 M a pH=4. Para Cu asimilable en suelos.

Uno de los problemas que presentan estos procedimientos es el elevado contenido salino que introducen en la solución final y que produce obstrucciones en los sistemas de nebulización y aporte de muestra a la fuente de excitación en los equipos instrumentales.

TECNICAS DE CONCENTRACION

Extracción con disolventes orgánicos:

Basicamente, consiste en añadir a la muestra en disolución un agente complejante, Ej. APDC, y extraerlo posteriormente con un disolvente orgánico, tal como la Metil-isobutil-cetona.

Intercambio iónico:

Consiste en preparar una columna rellena de resina cambiadora sobre la cual se hace pasar una considerable cantidad de solución de muestra, para posteriormente eluir de forma selectiva y con reactivos adecuados los metales de interés.

ESPECTROMETRIA DE ABSORCION ATOMICA (AAS)

El fenómeno consistente en la absorción de radiaciones a determinadas longitudes de onda por un medio absorbente se conoce como espectroscopía de absorción. En el caso particular en que el medio absorbente sean átomos en estado fundamental, se llama absorción atómica (Anexo I).

Cuando las radiaciones características de un elemento se hacen incidir sobre sus propios átomos en estado fundamental, se producirá una absorción de las citadas radiaciones. Esta absorción en un cierto intervalo, es función lineal de la concentración de átomos en estado fundamental.

Instrumentación:

Para materializar un equipo de absorción atómica (AA), debemos conseguir un sistema de radiaciones características del elemento que deseamos analizar (fuente de radiación) y un sistema de obtención de átomos en estado fundamental (llama). Una vez obtenidos ambos, sólo será necesario hacer incidir las radiaciones características sobre los átomos en estado fundamental para que se produzca la absorción.

Teniendo en cuenta que cada elemento emite a muchas longitudes de onda (espectro de emisión), será necesario aislar la de mayor interés analítico de todas las demás, para ello se utiliza un sistema monocromador. Finalmente la radiación que emerge del monocromador deberá ser detectada, amplificada y medida dentro de un sistema electrónico.

El conjunto de todos estos sistemas, convenientemente dispuestos forman el esquema de un equipo de AA, tal como se muestra en la Figura 1.

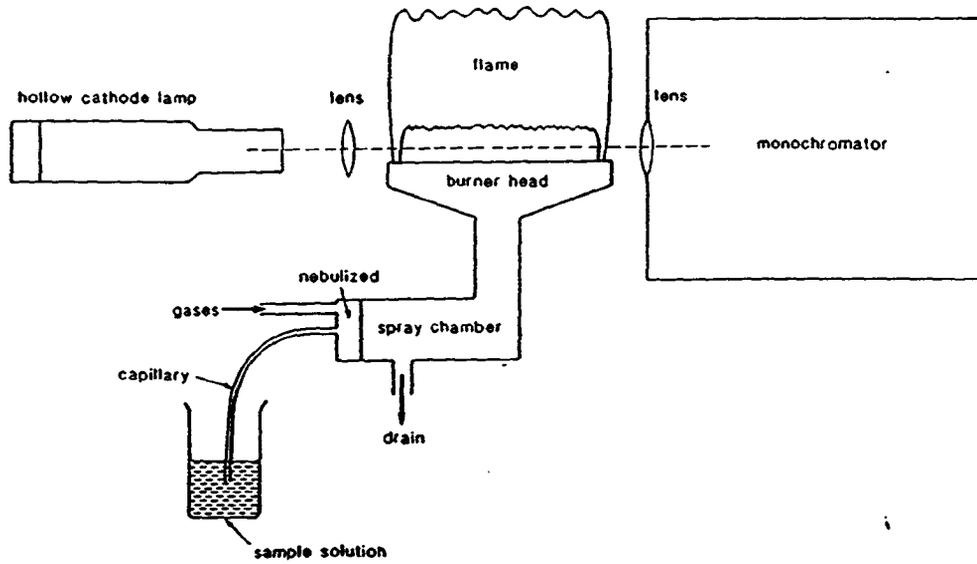
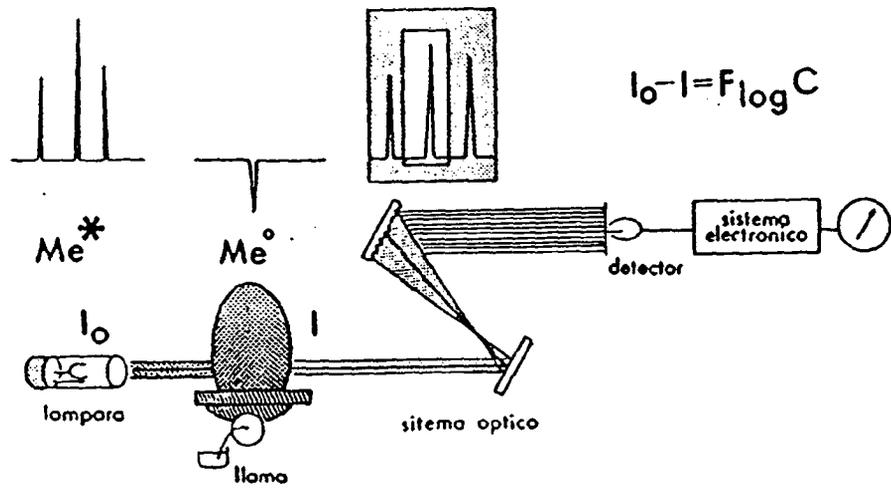


Figura 1. Esquema de un equipo de absorción atómica convencional.

Sistemas de atomización de alta sensibilidad en AAS

Estos dispositivos consiguen rebajar los límites de detección de algunos elementos que no se detectan con suficiente sensibilidad en absorción atómica con llama. Ello se alcanza aumentando el tiempo de permanencia del analito frente al haz luminoso emitido por la lámpara de cátodo hueco.

Fundados en estos dispositivos podemos considerar las siguientes variantes de la técnica:

- Generador de vapor frío (Cámara de Cuarzo)
- Generador de hidruros
- Atomización electrotérmica mediante el empleo de un horno de grafito

Generadores de vapor frío y de hidruros

La introducción del analito en la célula de atomización en fase gaseosa está limitada al Hg que forma vapor atómico a temperatura ambiente y a los elementos que dan lugar a hidruros volátiles en solución acuosa (Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Se, Te).

Determinación de mercurio por generación de vapor frío:

El mercurio es el único elemento que a temperatura ambiente, es capaz de generar átomos en estado fundamental. Para atrapar los átomos de mercurio sólo es necesario emplear una simple cubeta de cuarzo (Figura 2), la cual se mantiene en la dirección del haz procedente de la lámpara de cátodo hueco.

El mercurio se extrae de la matriz que lo contiene en forma de sales mercuríicas por digestión ácida. Mediante un posterior tratamiento reductor con SnCl_2 , se libera mercurio vaporizado el cual se arrastra hacia la cubeta de medida por una corriente de aire en un circuito cerrado.

Con el empleo de este sistema no se precisa alcanzar temperaturas elevadas en la célula de atomización, sólo en ocasiones es aconsejable aplicar una temperatura de 2000 C para evitar la posible formación de vapor de agua.

Generador de hidruros

Este sistema tiene alguna similitud con el de vapor frío. Se basa en la producción de los hidruros gaseosos de ciertos metales (As, Se, Sb....).

El mecanismo de funcionamiento es el siguiente (Figura 3): Se introduce la muestra en el matraz de reacción y se añade un reductor fuerte como puede ser el NaBH_4 , se genera hidrogeno naciente que reacciona con el As, Se, Sb, etc. produciendo hidruros volátiles de estos elementos que son empujados por una pequeña corriente de argón hasta la cámara de cuarzo (célula de atomización). La cámara de cuarzo se encuentra a una temperatura de 8000 C aproximadamente y está situada en el camino óptico de la lámpara de cátodo hueco y el monocromador.

Cuando los hidruros son calentados en dicha cámara los enlaces entre el hidrogeno y el metal se rompen, produciéndose átomos en estado fundamental.

HORNO DE GRAFITO (GFAA)

En absorción atómica con atomización electrotérmica (GFAA), la llama se reemplaza por un tubo de grafito calentado eléctricamente. La muestra se introduce en el tubo, y se calienta mediante una serie pre-programada de ciclos de temperatura.

Ciclos de temperatura:

1º) Etapa de secado: El horno se calienta entre 1000º y 1500º durante un periodo de 45 a 60 s para eliminar el solvente por evaporación.

2º) Etapa de mineralización: El residuo se calienta a temperatura comprendidas entre 4000º y 10000º C durante 30 a 45 s, para conseguir una completa destrucción térmica de la matriz sin pérdidas del elemento que se pretende analizar.

3º) Etapa de atomización: La temperatura de atomización (9000º - 30000º C durante 5 a 8 s) debe ser la necesaria para que el analito alcance el estado fundamental sin llegar al estado excitado)

Como el tubo de grafito se encuentra dentro del camino óptico entre la lámpara y el monocromador (Figura 4), se producirá una absorción que será función de la población de estos átomos en estado fundamental.

El aumento de sensibilidad y la mejora en los límites de detección obtenidos con la GFAA junto con la posibilidad de analizar muy pequeñas cantidades de muestra complementa significativamente las posibilidades de la absorción atómica de llama.

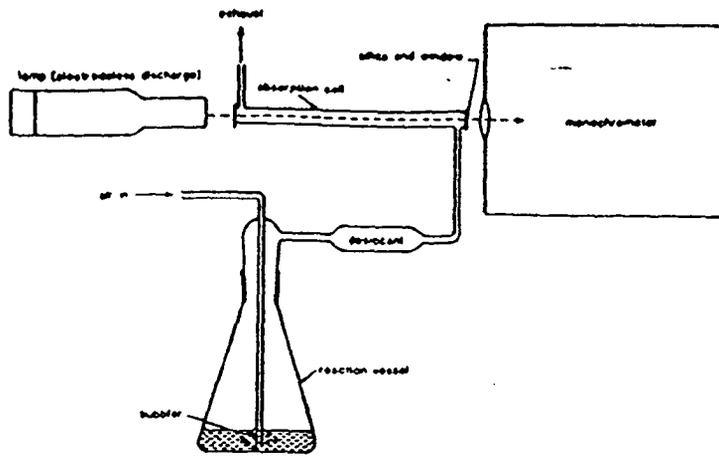


Figura 2. Sistema para la determinación de mercurio por la técnica de vapor frío.

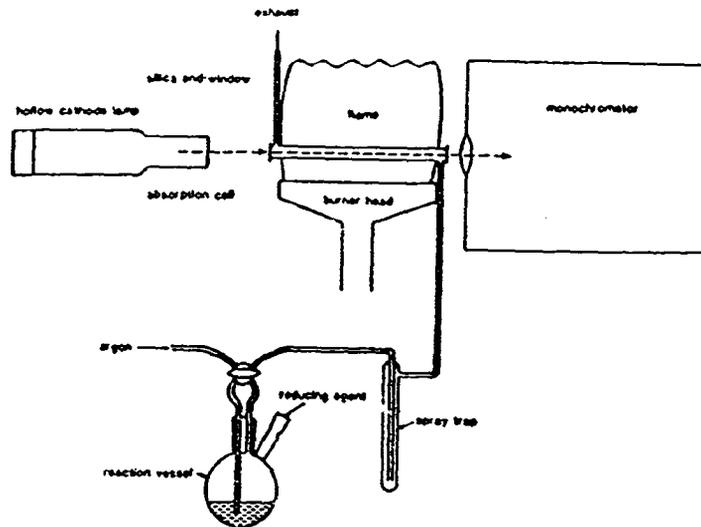


Figura 3. Sistema para la determinación de As, Se, Te, etc por generación de hidruros.

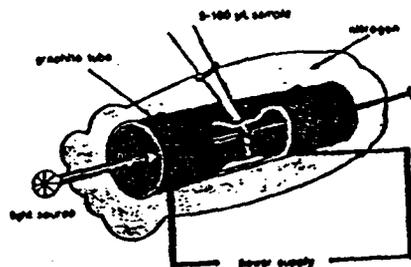


Figura 4. Diagrama esquemático de un horno de grafito para atomización electrotrémica

ESPECTROMETRIA DE EMISION PLASMA (ICP-AES)

La ICP-AES, es una técnica que utiliza con fines analíticos los espectros emitidos por átomos libres e iones generados en la fuente de plasma. Los elementos básicos de un equipo ICP son los siguientes:

- Fuente de excitación. Genera el espectro de emisión característico de los elementos presentes en la muestra. Comprende las siguientes partes: (Figura 5).
 - * Generador de Radio Frecuencia
 - * Bobina de inducción
 - * Antorcha
 - * Dispositivo de ignición

- Espectrómetro. Recoge la radiación policromática emitida por el plasma, separando cada una de las radiaciones monocromáticas que lo constituyen.

- Sistema de introducción de muestras. Introduce la muestra en disolución, hasta el interior del plasma.

- Sistema de detección. Constituido por uno o varios fotomultiplicadores con su electrónica asociada, convierte la intensidad luminosa en corriente eléctrica.

- Sistema de control y procesamiento. Procesa las señales y realiza el tratamiento de los datos analíticos.

El análisis comienza introduciendo la muestra en la fuente de plasma. El método más difundido de introducción de la muestra es en forma de solución líquida a través de la nebulización. En el seno del plasma, la muestra se desolvata, descompone y los átomos se excitan emitiendo sus radiaciones características. La energía luminosa emitida es dirigida, a través de la rendija de entrada, al sistema óptico (espectrómetro), difractada por la red y proyectada en los fotomultiplicadores que convierten la energía luminosa en señales eléctricas. Esta información se digitaliza y se procesa en el ordenador.

Espectrómetros simultáneos:

La posibilidad de determinar simultáneamente gran número de elementos es sin duda una de las grandes ventajas del ICP-AES. Estos equipos disponen de un policromador o espectrómetro multi-canal, compuesto por un rendija de entrada, varias rendijas de salida (60-80) y una red de difracción fija. La Figura 6 muestra un esquema del sistema.

Espectrómetros secuenciales:

Estos equipos disponen de un monocromador, compuesto por una rendija de entrada, una rendija de salida y una red de difracción móvil. En la Figura 7 se contempla el esquema óptico de un equipo secuencial.

Ambos equipos tienen ventajas e inconvenientes. Los sistemas secuenciales presentan mayor flexibilidad a la hora de seleccionar elementos y longitudes de onda. Los simultáneos permiten una mayor velocidad de análisis, ya que todos los elementos programados se miden a la vez. Cuando el número de muestras sea limitado y sus matrices complejas es preferible el sistema secuencial. Los sistemas simultáneos se usan preferentemente cuando el número de muestras es muy elevado y los requisitos de análisis no cambian de muestra a muestra.

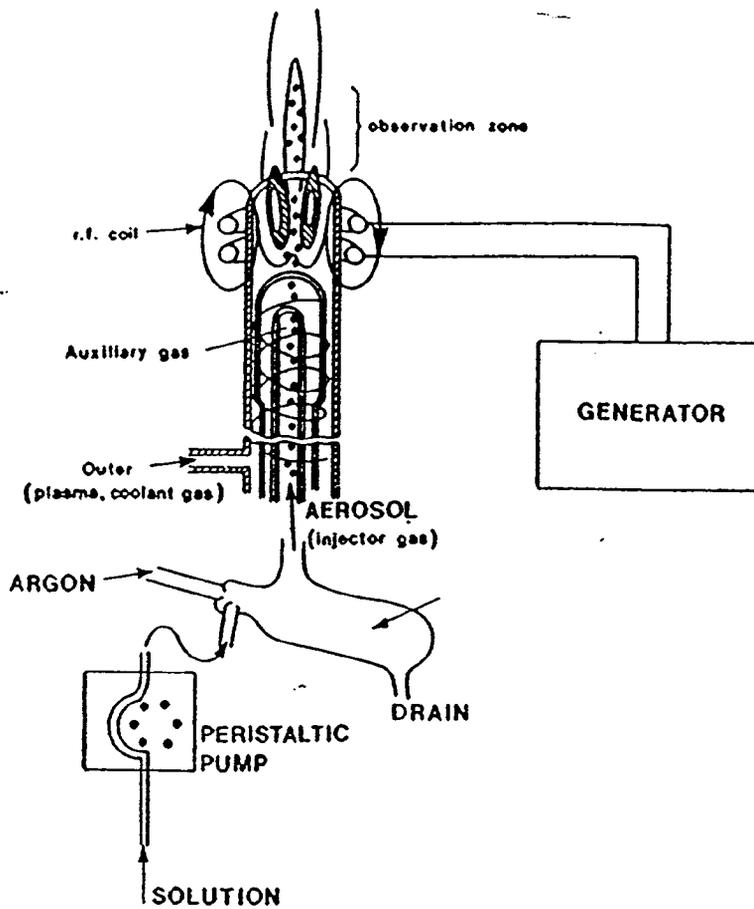


Figura 5. Plasma de acoplamiento inductivo

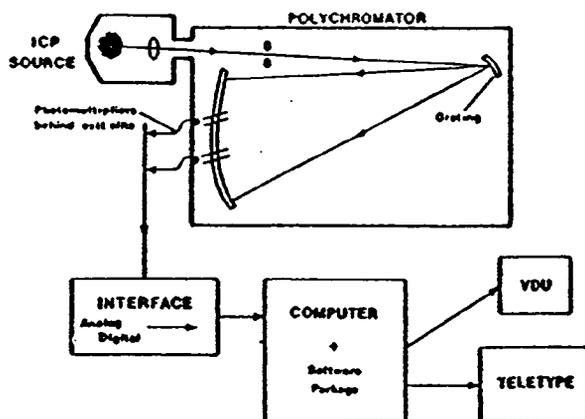


Figura 6. Sistema ICP simultaneo

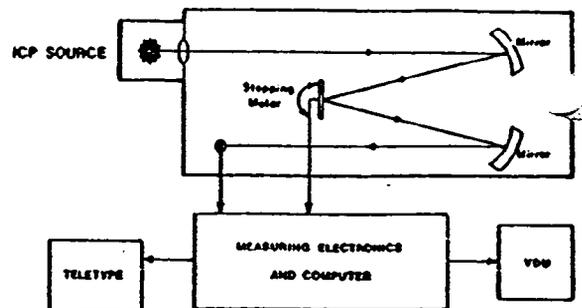


Figura 7. Sistema ICP secuencial

TABLA I. COMPARACION DE LAS TECNICAS DE ABSORCION ATOMICA Y PLASMA

	AA con llama	AA sin llama	PLASMA secuencial	PLASMA simultaneo
Límites de detección (VER TABLA II)	Mejores en: Metales Grupo I: Na, K, Rb Elementos volátiles: Pb, Zn	Mejores en: Todos los elementos excepto B, W, U, P, S, Halógenos, Tierras Raras	Mejores en: Refractarios y No metales: P, S, B, Al, V, Ba, Ti	
Velocidad de análisis	Mayor para menos de 6 elementos	Muy lento	Mayor para mas de 6 elementos	
Rango dinámico de concentracion	103	102	105	
Precisión: corto plazo largo plazo	0.1 - 1%	0.5 - 5%	0.3 - 2% menor del 5%	
Interferencias: Espectrales Químicas Ionización	insignificantes moderadas importantes	insignificantes grandes moderadas	importantes insignificantes insignificantes	
Versatilidad	grande	grande	muy grande	limitada al equipo
Facilidad desarrollo de métodos	Facil	Requiere experiencia	Requiere experiencia	
Coste de operación	Pequeño	consiđerable	alto	
Gases Combustibles	Si	No	NO	

ESPECTROMETRIA DE MASAS CON FUENTE DE EXCITACION ICP (ICP-MS).

La década de los 70 marcó el comienzo y desarrollo de los plasmas (ICP-AES). Su rápida implantación y su versatilidad ha permitido un profundo conocimiento de sus posibilidades.

En la década de los 80, siguiendo la tendencia de acoplar técnicas, se llevaron a cabo trabajos de investigación para conseguir un nuevo sistema instrumental que utilizando la potente fuente de excitación que proporciona el ICP unido al sistema analizador de masas procedente de la espectrometría de masas conformara un sistema único conocido como Espectrómetro de masas con fuente de excitación ICP (ICP-MS).

Las principales partes que componen un equipo de estas características se representan en la figura 8, y son:

- Fuente de plasma ICP
- Interfase plasma/espectrómetro de masas
- Espectrómetro de masas

El proceso analítico comienza, al igual que en un ICP-AES, introduciendo la muestra en disolución al interior del plasma. Dentro de él, se produce la evaporación del solvente, las especies moleculares se descomponen en sus átomos constituyentes, y un gran porcentaje de estos átomos se ioniza, debido a las elevadas temperaturas alcanzadas en dicha fuente (6000 \pm C). Los iones generados en el plasma a presión atmosférica son conducidos, mediante una interface (figura 9), hasta el cuadrupolo (espectrómetro de masas), que se encuentra a 10^{-6} torr. A la salida de la interface una serie de lentes iónicas focalizan el haz de iones en la cámara de vacío del cuadrupolo donde se separan los iones mediante su relación masa/carga. Los iones son detectados por un multiplicador de electrones para su cuantificación.

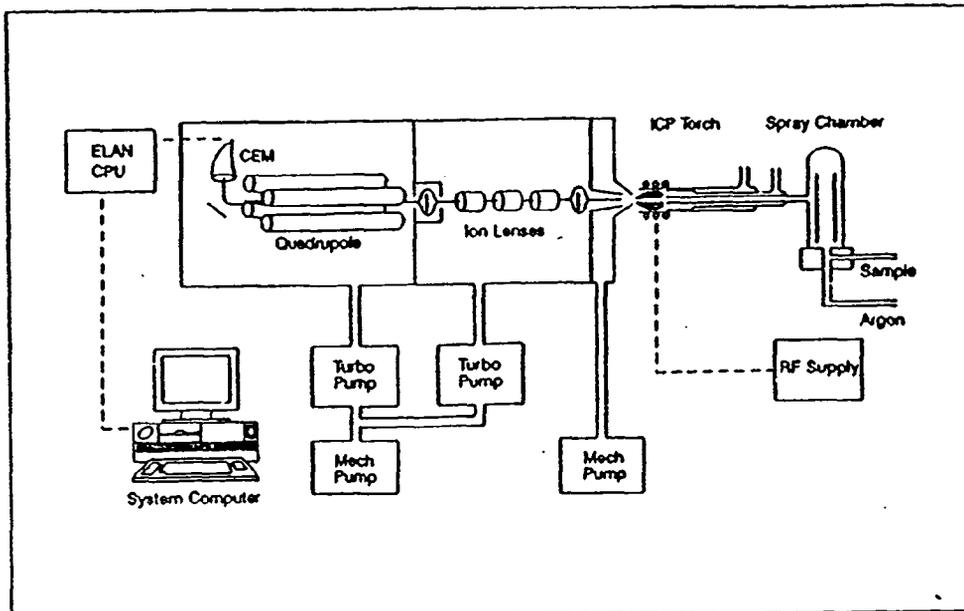


Figura 8. Diagrama esquemático de un ICP-MS

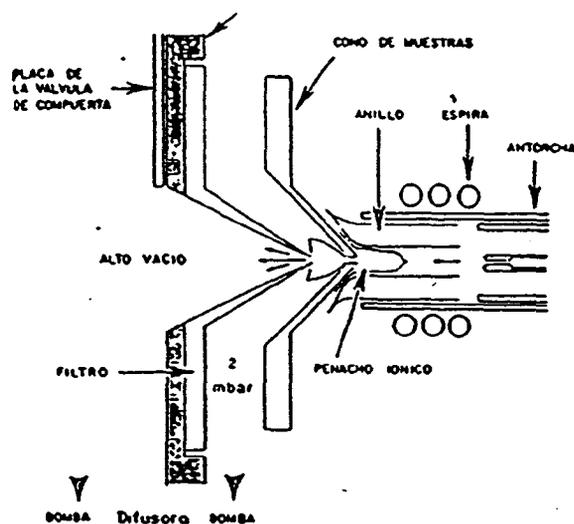


Figura 9. Esquema de la fuente de iones y del sistema de extracción.

TABLE II

Atomic Spectroscopy Detection Limits (micrograms/liter)

Element	Flame AA	Hg/ Hydride	ICP		Element	Flame AA	Hg/ Hydride	ICP	
			GFAA	Emission				GFAA	Emission
Ag	1.5		0.05	1.5	0.003	Mo	45	0.2	7.5
Al	45		0.3	6	0.006	Na	0.3	0.05	6
As	150	0.03	0.5	30	0.006	Nb	1500		5
Au	9		0.4	6	0.001	Nd	1500		
B	1000		45	3	0.09	Ni	6	0.8	6
Ba	15		0.8	0.15	0.002	Os	120		
Be	1.5		0.02	0.09	0.03	P	75000	320	45
Bi	30	0.03	0.6	30	0.0005	Pb	15	0.15	30
Br					0.2	Pd	30	2	1.5
C				75	150. ^a	Pr	7500		
Ca	1.5		0.03	0.15	2. ^b	Pt	60	5	30
Cd	0.8		0.02	1.5	0.003	Rb	3	0.08	
Ce				15	0.0004	Re	750		30
Cl					10	Rh	6		30
Co	9		0.4	3	0.0009	Ru	100	3	6
Cr	3		0.08	3	0.02	S			75
Cs	15				0.0005	Sb	45	0.15	0.4
Cu	1.5		0.25	1.5	0.003	Sc	30		0.3
Dy	50				0.001	Se	100	0.03	90
Er	60				0.0008	Si	90	2.5	5
Eu	30				0.0007	Sm	3000		
F				10000		Sn	150	0.5	60
Fe	5		0.3	1.5	0.4 ^c	Sr	3	0.06	0.075
Ga	75			15	0.001	Ta	1500		30
Gd	1800				0.002	Tb	900		
Ge	300			15	0.003	Te	30	0.03	1
Hf	300				0.0006	Th			
Hg	300	0.009	1.5	30	0.004	Ti	75	0.9	0.75
Ho	60				<0.0005	Tl	15	0.3	60
I					0.008	Tm	15		
In	30			45	<0.0005	U	15000		15
Ir	900		7	30	0.0006	V	60	0.3	3
K	3		0.02	75	1	W	1500		30
La	3000			1.5	0.0005	Y	75		0.3
Li	0.8		0.15	1.5	0.03	Yb	8		
Lu	1000				<0.0005	Zn	1.5	0.3	1.5
Mg	0.15		0.01	0.15	0.007	Zr	450		1.5
Mn	1.5		0.09	0.6	0.002				

ANEXO I.

ESPECTROSCOPIA ATOMICA

La espectroscopía atómica posee una larga vigencia en el campo de la Química Analítica. Su versatilidad ha permitido aplicarla al análisis de campos tan diversos como son la metalurgia, geología, mediambiente, agricultura, alimentación, biología, farmacia, etc.

Del conjunto de técnicas espectroscópicas:

Absorción Atómica
Emisión Atómica
Fluorescencia Atómica

las que tienen una implantación mas generalizada son la Absorción y la Emisión Atómica.

Estas técnicas tienen su origen en la propiedad inherente a los átomos en estado fundamental de absorber ciertas cantidades de energía, pasando sus electrones a situarse en estados energéticos superiores (E_1, E_2, E_3, \dots). La cantidad de energía necesaria para pasar un átomo de su estado fundamental a un estado excitado se llama energía de excitación y viene dada por la expresión:

$$E = E_1, E_2, E_3 \dots - E_0$$

donde E_0 es la energía correspondiente al estado fundamental.

Dicha energía puede suministrarse al átomo de diferentes formas:

- Arcos de corriente continua y corriente alterna
- Chispas de bajo, medio y alto voltaje
- Lámparas de cátodo hueco
- Llama
- Horno
- Laser
- Plasma

Los átomos, una vez excitados, tienden a volver al estado fundamental o de mínima energía cediendo la cantidad de energía previamente recibida en forma de radiaciones de longitudes de onda determinadas.

Este fenómeno tiene un caracter cuantificado, viniendo expresado por la ecuación de Plank:

$$M^* = M_0 + h\nu_1 + h\nu_2 + h\nu_3 + \dots + h\nu_n$$

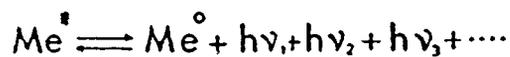
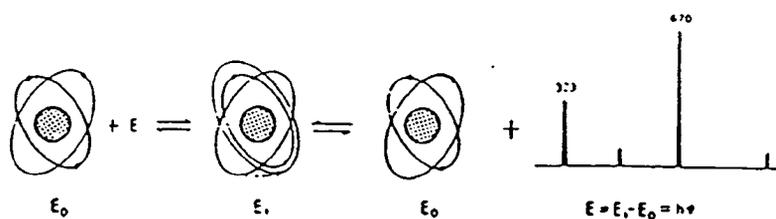
Un átomo en estado excitado se encuentra en equilibrio con átomos en estado fundamental emitiendo una serie de radiaciones a diferentes longitudes de onda, características para cada uno de los diferentes elementos.

La representación gráfica de la intensidad de radiación electromagnética absorbida en la excitación de un electrón hasta un nivel superior o la desprendida en su caída hasta otro inferior en función de la longitud de onda de dicha radiación da lugar a los espectros atómicos denominados de absorción y emisión respectivamente.

La ecuación de Plank es un equilibrio reversible, que podemos desplazar en un sentido o en otro, fundamentalmente en función del aporte de energía que suministremos a los átomos. Si el aporte de energía es elevado, la mayoría de los átomos pasaran al estado excitado, lo cual nos permitirá, con la instrumentación adecuada, medir la energía emitida por los átomos excitados, a sus longitudes de onda características y, en consecuencia, poder realizar el análisis cuantitativo y cualitativo por espectrometría de emisión.

Si el aporte de energía suministrado a los átomos, es inferior al caso anterior, un considerable número de ellos se quedarán en su estado fundamental. Si estos átomos (según la ecuación de Plank), se encuentran con las mismas radiaciones que ellos son capaces de emitir, se producirá una absorción de las mismas por los citados átomos en estado fundamental, desplazándose el equilibrio hacia la izquierda y pasando los átomos al estado fundamental.

Este fenómeno, consistente en la absorción de radiaciones a determinadas longitudes de onda por cualquier medio absorbente, se llama espectroscopía de absorción. En el caso particular en que el medio absorbente, son átomos en estado fundamental, se llama Absorción Atómica.



Un átomo en estado excitado se encuentra en equilibrio con átomos en estado fundamental emitiendo una serie de radiaciones, a diferentes longitudes de onda, características para cada uno de los diferentes elementos

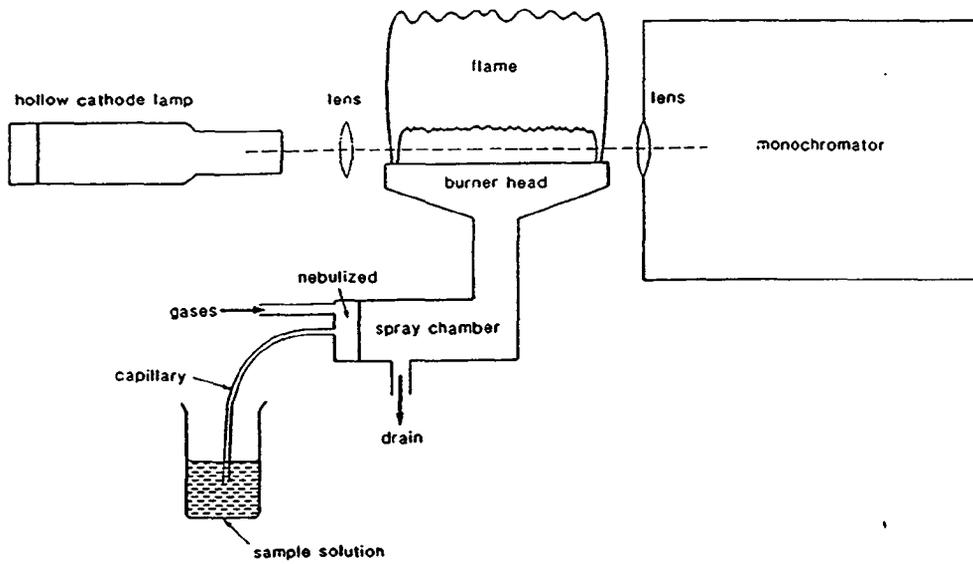
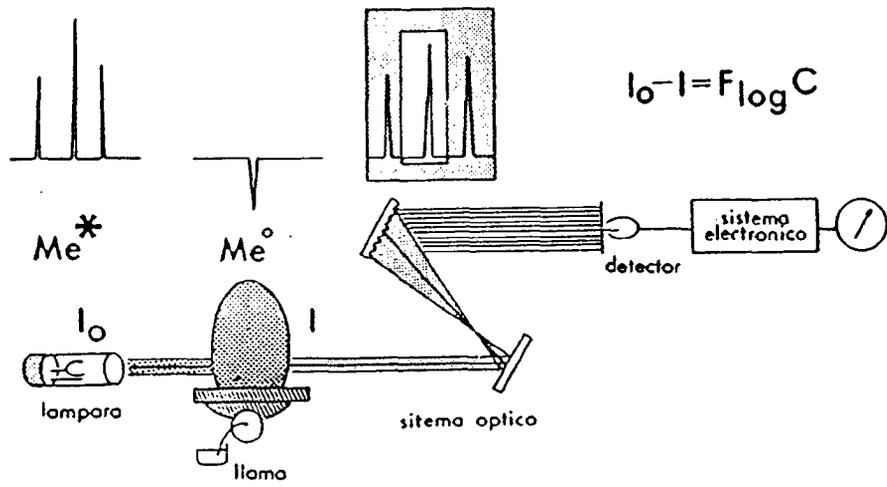


Figura 1. Esquema de un equipo de absorción atómica convencional.

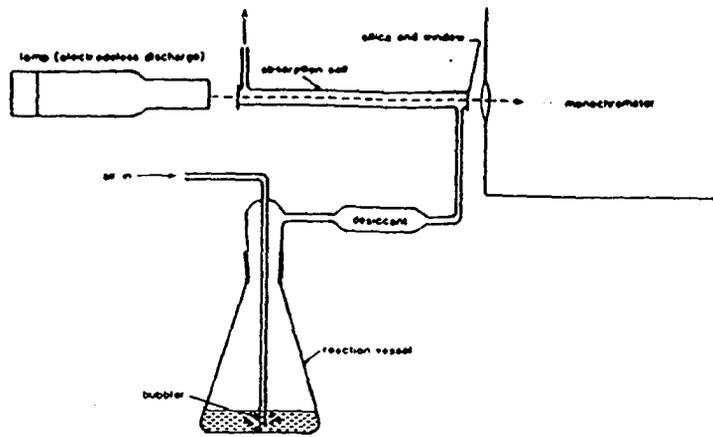


Figura 2. Sistema para la determinación de mercurio por la técnica de vapor frío.

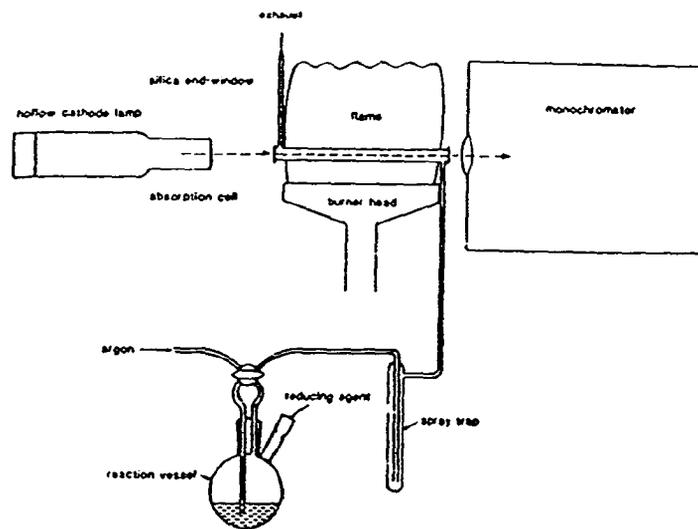


Figura 3. Sistema para la determinación de As, Se, Te, etc por generación de hidruros.

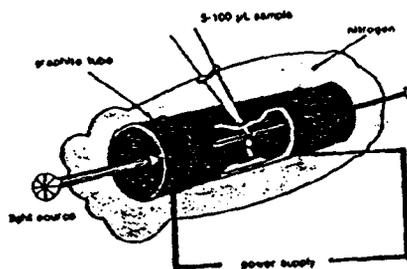


Figura 4. Diagrama esquemático de un horno de grafito para atomización electrotrémica

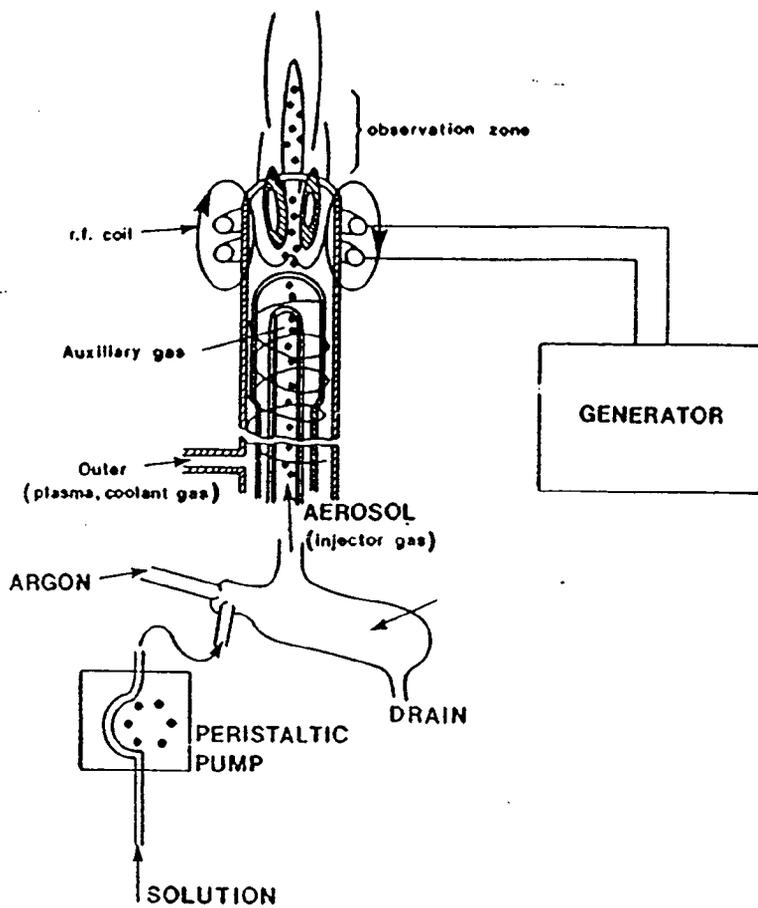


Figura 5. Plasma de acoplamiento inductivo

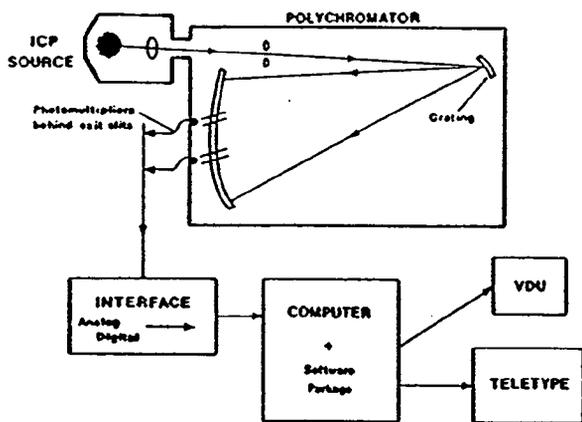


Figura 6. Sistema ICP simultaneo

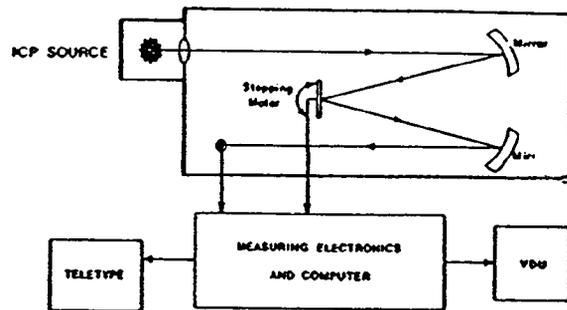


Figura 7. Sistema ICP secuencial

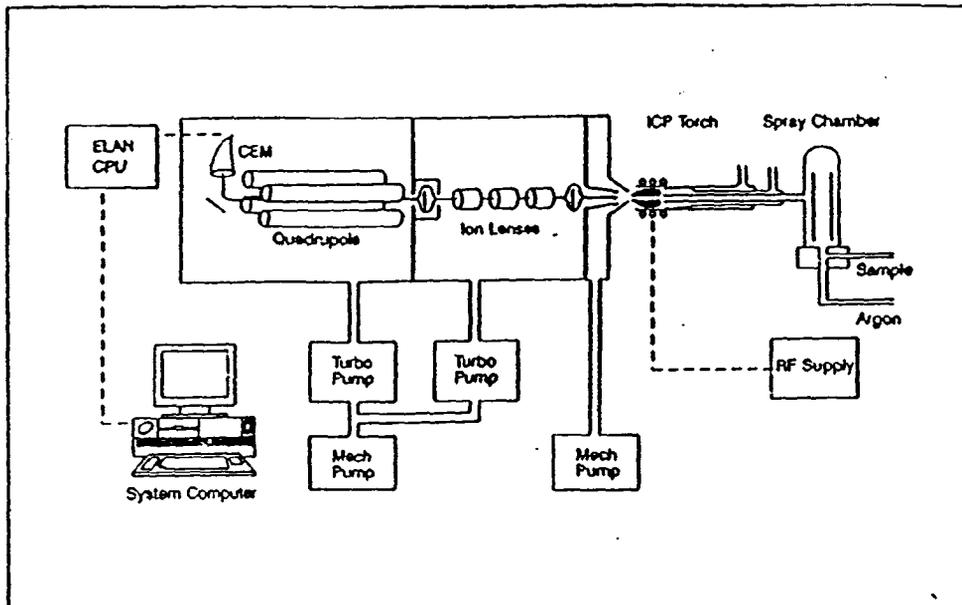


Figura 8. Diagrama esquemático de un ICP-MS

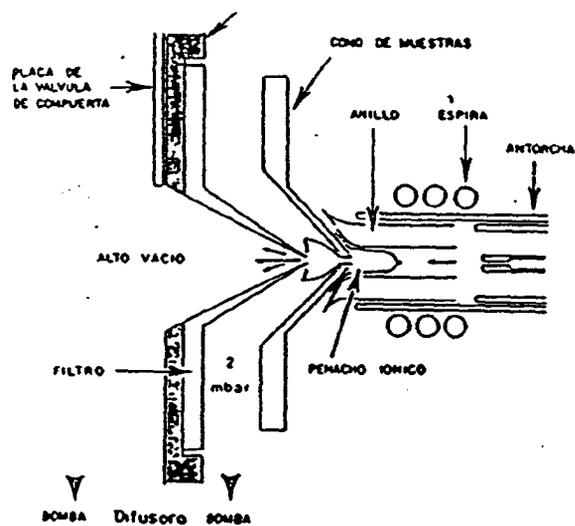


Figura 9. Esquema de la fuente de iones y del sistema de extracción.

TABLE II

Atomic Spectroscopy Detection Limits (micrograms/liter)

Element	Flame AA	Hg/ Hydride	GFAA	ICP Emission	ICP-MS	Element	Flame AA	Hg/ Hydride	GFAA	ICP Emission	ICP-M.
Ag	1.5		0.05	1.5	0.003	Mo	45		0.2	7.5	0.001
Al	45		0.3	6	0.006	Na	0.3		0.05	6	0.05
As	150	0.03	0.5	30	0.006	Nb	1500			5	0.001
Au	9		0.4	6	0.001	Nd	1500				0.001
B	1000		45	3	0.09	Ni	6		0.8	6	0.001
Ba	15		0.8	0.15	0.002	Os	120				
Be	1.5		0.02	0.09	0.03	P	75000		320	45	0.3
Bi	30	0.03	0.6	30	0.0005	Pb	15		0.15	30	0.001
Br				0.2		Pd	30		2	1.5	0.001
C				75	150 ^a	Pr	7500				<0
Ca	1.5		0.03	0.15	2 ^b	Pt	60		5	30	0.001
Cd	0.8		0.02	1.5	0.003	Rb	3		0.08		0.001
Ce				15	0.0004	Re	750			30	0.001
Cl					10	Rh	6			30	0.001
Co	9		0.4	3	0.0009	Ru	100		3	6	0.001
Cr	3		0.08	3	0.02	S				75	70 ^c
Cs	15				0.0005	Sb	45	0.15	0.4	90	0.001
Cu	1.5		0.25	1.5	0.003	Sc	30			0.3	0.02
Dy	50				0.001	Se	100	0.03		90	0.061
Er	60				0.0008	Si	90		2.5	5	0.7
Eu	30				0.0007	Sm	3000				0.001
F					10000	Sn	150		0.5	60	0.001
Fe	5		0.3	1.5	0.4 ^c	Sr	3		0.06	0.075	0.001
Ga	75			15	0.001	Ta	1500			30	0.001
Gd	1800				0.002	Tb	900				<0.001
Ge	300			15	0.003	Te	30	0.03	1	75	0.01
Hf	300				0.0006	Th					<0.001
Hg	300	0.009	1.5	30	0.004	Ti	75		0.9	0.75	0.001
Ho	60				<0.0005	Tl	15		0.3	60	0.001
I					0.008	Tm	15				<0.001
In	30			45	<0.0005	U	15000			15	<0.001
Ir	900		7	30	0.0006	V	60		0.3	3	0.001
K	3		0.02	75	1	W	1500			30	0.001
La	3000			1.5	0.0005	Y	75			0.3	0.001
Li	0.8		0.15	1.5	0.03	Yb	8				0.001
Lu	1000				<0.0005	Zn	1.5		0.3	1.5	0.001
Mg	0.15		0.01	0.15	0.007	Zr	450			1.5	0.001
Mn	1.5		0.09	0.6	0.002						

Teoría General del Muestreo

Enrique Chacón Oreja

DISEÑO DE MUESTREOS. TEORIA GENERAL

Es usual en estadística general la consideración de muestras aleatorias simples con el fin de utilizarlas en los diferentes procedimientos de inferencia. Suponemos conocida la teoría general de la estimación estadística, por ello vamos a estudiar otros casos que se presentan en la práctica. Tal es el caso de muestreo de poblaciones finitas, muestreos espaciales, muestreo de graneles, muestreos de búsqueda y detección de valores o zonas anómalas, muestreos cartográficos, muestreos de contenidos o cocientes.

MUESTREO DE POBLACIONES FINITAS.

Vamos a considerar los muestreos con y sin reemplazamiento. En general nos vamos a ocupar de estimaciones de medias de las variables en estudio. Igualmente puede ser tratada la estimación de cualquier otra función p.e. la varianza a través de la estimación de la media de la variable cuadrado de la variable original.

Muestreo aleatorio equiprobable sin reemplazamiento

Supongamos el colectivo formado por N miembros del que se extraen n sin reemplazamiento. El estimador mínimo cuadrático de la media μ es la media de los n resultados m . Supuesto μ_2 la varianza y por simetría $\rho\mu_2$ la covarianza entre cada par de observaciones:

$$V(m) = V(\hat{\mu}) = \frac{\mu_2}{n} (1 + (n-1)\rho)$$

Como cuando $n=N$; $V(m)=0$ se tendrá :

$$\rho = -\frac{1}{N-1}$$

Pero como la correlación entre cada par de extracciones es independiente del tamaño de la muestra:

$$V(\hat{\mu}) = \frac{\mu_2}{n} \frac{N-n}{N-1}$$

Redefiniendo la varianza poblacional σ^2 mediante:

$$\sigma^2 = \frac{N}{N-1} \mu_2$$

$$V(\hat{\mu}) = \sigma^2 \frac{N-n}{Nn}$$

Muestreo sin reemplazamiento con probabilidades desiguales

Sea π_i la probabilidad de que y_i sea seleccionada en la muestra de tamaño n . Sea π_{ij} la probabilidad conjunta de que y_i e y_j sean seleccionadas en la muestra. Los valores π anteriores dependerán del esquema de muestreo que se utilice.

Sea I_i una variable aleatoria indicatriz de la presencia de y_i en la muestra. Por lo tanto $E(I_i) = \pi_i$.

La esperanza de cualquier función suma de funciones $g(Y_i)$ será:

$$E\left(\sum_{i=1}^N g(y_i) I_i\right) = \sum_{i=1}^N g(y_i) \pi_i$$

De igual modo:

$$E\left(\sum_{i=1; i \neq j}^N \sum_{i=1; i \neq j}^N g(y_i, y_j) I_{ij}\right) = \sum_{i=1; i \neq j}^N \sum_{i=1; i \neq j}^N \pi_{ij} g(y_i, y_j)$$

a) Si ponemos $g(y_i) = 1$ para todo i , en las dos relaciones obtenidas, se tendrá:

$$\sum_{i=1}^N \pi_i = n$$

$$\sum_{i=1, i \neq j}^N \sum_{j=1}^N \pi_{ij} = n(n-1)$$

b) Si hacemos $g(y_i) = y_i$ para todo i , se obtiene:

$$E\left(\sum_{i=1}^N y_i I_i\right) = nE(m) = nE(\hat{\mu}) = \sum_{i=1}^N \pi_i y_i$$

$$E\left(\sum_{i=1; i \neq j}^N \sum_{i=1; i \neq j}^N y_i y_j I_{ij}\right) = \sum_{i=1; i \neq j}^N \sum_{i=1}^N \pi_{ij} y_i y_j$$

Con lo que un estimador insesgado de μ se obtendrá utilizando los ponderadores w_i de forma que:

$$E\left(\sum_{i=1}^N w_i y_i I_i\right) = \mu$$

Para ello es necesario:

$$\sum_{i=1}^N \pi_i w_i y_i = \mu = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_i$$

Lo que se consigue si:

$$w_i = \frac{1}{\pi_i N}$$

Resultando como estimación de μ :

$$\hat{\mu} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n \frac{y_i}{\pi_i}$$

Y utilizando las relaciones anteriores :

$$N^2 V(\hat{\mu}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1, i \neq j}^N \sum_{j=1}^N (\pi_i \pi_j - \pi_{ij}) \left(\frac{y_i}{\pi_i} - \frac{y_j}{\pi_j} \right)^2$$

Siendo un estimador de la varianza:

$$N^2 \hat{V}(\hat{\mu}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1, i \neq j}^n \sum_{j=1}^n \left(\frac{\pi_i \pi_j - \pi_{ij}}{\pi_{ij}} \right) \left(\frac{y_i}{\pi_i} - \frac{y_j}{\pi_j} \right)^2$$

El caso de muestreo equiprobable sin reemplazamiento visto anteriormente, corresponde a los valores:

$$\pi_i = \frac{n}{N}$$

$$\pi_{ij} = \frac{n(n-1)}{N(N-1)}$$

A partir de los cuales es facil comprobar el resultado ya conocido:

$$V(\hat{\mu}) = \left(\frac{n^2}{N^2} - \frac{n(n-1)}{N(N-1)} \right) \frac{N^2}{n^2} \sum \sum \frac{(y_i - y_j)^2}{2N^2} = \frac{N-n}{N-1} \sigma^2$$

Resultados semejantes se obtienen para el muestreo con reemplazamiento y probabilidades desiguales, si estas son p_i basta sustituir en las expresiones anteriores π_i por np_i y π_{ij} por $n(n-1)p_i p_j$. Resultando:

$$\hat{\mu} = \frac{1}{Nn} \sum_{i=1}^n \frac{y_i}{p_i}$$

$$N^2 V(\hat{\mu}) = \frac{1}{2n} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n p_i p_j \left(\frac{y_i}{p_i} - \frac{y_j}{p_j} \right)^2$$

$$N^2 \hat{V}(\hat{\mu}) = \frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n \left(\frac{y_i}{p_i} - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{y_i}{p_i} \right)^2$$

Muestreo estratificado

La estratificación al igual que otros métodos de selección de muestras tiene como fin el llevar a cabo un procedimiento de obtención de muestras tal que explotando información disponible sobre la población y analizando los costes y medios de obtención de muestras, conduzcan a un medio de actuación que determine los valores más adecuados de π_i y π_{ij} .

Nótese que en la expresión de la varianza del estimador de la media entran $N(N-1)$ términos, con coeficientes $(\pi_i \pi_j - \pi_{ij})$ que multiplican a la cantidad no negativa $D = (y_i/\pi_i - y_j/\pi_j)^2$.

En caso de muestreo equiprobable como $\pi_i = n/N$ y $\pi_{ij} = n(n-1)/N(N-1)$ el valor de D es positivo y constante con lo que todos los $N(N-1)/2$ pares contribuyen a la varianza con el mismo peso. Si conseguimos aumentar π_{ij} al valor n^2/N^2 mediante extracciones independientes ($\pi_{ij} = \pi_i \pi_j$, siendo $\pi_i = n/N$) disminuiríamos la varianza, pero como la suma de los π_{ij} es $n(n-1)$ deberán disminuir otros valores de π_{ij} aumentando por consiguiente el valor del

correspondiente D y por lo tanto la contribución de ellos a la varianza. La estrategia a seguir en consecuencia es disminuir el valor de D cuando el valor absoluto de la diferencia $y_i - y_j$ se espera que sea alto y aumentar D en los casos en que la diferencia anterior se espere baja. El principio anterior podrá ser aplicado si la población puede descomponerse de una u otra manera en subpoblaciones homogéneas internamente o estratos, y heterogéneas unas respecto a otras. De forma que extracciones entre estratos sean independientes y dentro de cada estrato no lo sean dado que las muestras no pueden reemplazarse. Como consecuencia de lo anterior uno de los métodos más utilizados es el muestreo estratificado aleatorio. En el se supone la población descompuesta en k estratos, conteniendo el estrato l-ésimo N_l unidades o individuos, siendo N el total. Si se extraen de forma aleatoria sin reemplazamiento n_l unidades de cada estrato, al ser $\pi_l = n_l/N_l$, el estimador insesgado de μ será:

$$\hat{\mu} = \frac{1}{N} \sum_{l=1}^k \sum_{i=1}^{n_l} \frac{y_{li}}{n_l/N_l} = \frac{1}{N} \sum_{l=1}^k N_l m_l$$

Siendo m_l la media en el l-ésimo estrato (estimación de su media μ_l).

La varianza del estimador será:

$$V(\hat{\mu}) = \frac{1}{N^2} \sum_{l=1}^k N_l^2 \text{var} m_l = \frac{1}{N^2} \sum_{l=1}^k N_l^2 \frac{\sigma_l^2}{n_l} \left(1 - \frac{n_l}{N_l}\right)$$

Cuya estimación si llamamos s_l^2 a la varianza de la muestra en el estrato l, será:

$$\hat{V}(\hat{\mu}) = \frac{1}{N^2} \sum_{l=1}^k N_l^2 \frac{s_l^2}{n_l} \left(1 - \frac{n_l}{N_l}\right)$$

Notese que solo contribuye a la varianza de la media la variabilidad dentro de los estratos y no la variabilidad entre estratos que viene multiplicada por un factor nulo.

El problema de la asignación

Se trata de determinar como debe ser el reparto de las n extracciones en los k estratos, es decir cuales deben ser los valores n_l tales que su suma sea n y minimicen algun criterio de optimalidad.

Reescribiendo la expresión de la varianza de la forma:

$$V(\hat{\mu}) = \frac{1}{N^2} \sum_{l=1}^k \frac{N_l^2 \sigma_l^2}{n_l} - \frac{1}{N^2} \sum_{l=1}^k N_l \sigma_l^2$$

Minimizando la expresión anterior con la condición que la suma de las n_l sea n, resulta que el valor óptimo de n_l debe ser:

$$n_l = \frac{N_l \sigma_l}{\sum_{l=1}^k N_l \sigma_l} n$$

Esta asignación se denomina asignación de mínima varianza. En caso de que los estratos sean de igual varianza la asignación óptima se reduciría a:

$$n_1 = \frac{n}{N} N_1$$

Que corresponde al muestreo por asignación de fracción uniforme, que iguala todas las π_i y corresponde al caso que se a utilizado en la introducción de este apartado.

Con el fin de comparar las asignaciones anteriores entre sí y estas con el muestreo aleatorio equiprobable sin estratificación vamos a escribir la expresión de la varianza de estimación en los tres casos, mínima varianza (MV), fracción uniforme (FU) y equiprobable no estratificado (EQ).

$$V(\hat{\mu}_{MV}) = \frac{1}{N^2} \left[\frac{1}{n} (\sum N_i \sigma_i^2)^2 - \sum N_i \sigma_i^2 \right]$$

$$V(\hat{\mu}_{FU}) = \frac{N-n}{nN^2} \sum N_i \sigma_i^2$$

$$V(\hat{\mu}_{EQ}) = \sigma^2 \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{N} \right) = \frac{N-n}{nN(N-1)} \left[\sum (N_i - 1) \sigma_i^2 + \sum N_i (\mu_i - \mu)^2 \right]$$

Como puede verse salvo en el caso de igualdad de varianzas entre estratos, siempre la varianza MV es menor que la FU.

Comparando la FU con la EQ, si las μ_i son iguales o difieren poco siendo N pequeño la varianza EQ es menor, en otros casos en que N es grande bastan pequeñas variaciones de μ_i para que sean mejores los muestreos estratificados.

Si en vez de fijarse el numero n lo que se fija es el coste de muestreo C y los costes por unidad extraída en cada estrato c_i , la varianza mínima a coste fijo c lo que sería equivalente el coste mínimo a varianza fija se obtendrá mediante la asignación:

$$n_1 \propto \frac{N_1 \sigma_1}{N C_1^{1/2}}$$

Asignación que se denomina de mínimo coste.

Muestreo por conglomerados

Al tratar el muestreo estratificado se ha visto como influyen los valores de π_{ij} en la varianza del estimador. A partir de la definición de π_{ij} se deduce que su valor siempre debe ser menor o igual que π_i y π_j . Así pues si todas las π_i son iguales a n/N , π_{ij} deberá ser menor o igual a n/N .

Si la población de N individuos la descomponemos en N_1 grupos de N_2 individuos, y para cada par de individuos i, j dentro de cada grupo hacemos $\pi_i = \pi_j = \pi_{ij} = n/N$, habrá $N_2(N_2-1)$ pares en cada grupo, y $N_1 N_2(N_2-1) = N(N_2-1)$ pares i, j para los cuales π_{ij} haya aumentado. Como el total de los $N(N-1)$ π_{ij} deben sumar $n(n-1)$ los π_{ij} correspondientes a pares en grupos diferentes deben decrecer para entre ellos sumar $n(n-1) - N(N_2-1)n/N = n(n-N_2)$. Si hacemos todos ellos iguales cada uno debe tomar el valor $n(n-N_2)/N(N-N_2)$. Si escogemos n como múltiplo de N_2 , $n = n_1 N_2$ los pares ij de grupos distintos valdrán :

Valor que es el mismo que corresponde a muestrear n_1 unidades de una población de tamaño N_1 de forma aleatoria equiprobable sin

$$\pi_{ij} = \frac{n_1(n_1-1)}{N_1(N_1-1)}$$

reemplazo.

El hecho que para ij dentro de cada grupo $\pi_i = \pi_j = \pi_{ij}$ implica que cada grupo se selecciona como un todo, es decir, o se extraen en la muestra la totalidad de sus efectivos o no se extrae ninguno. Vemos pues que el método de muestreo consiste en dividir la población de N individuos en N_1 grupos de N_2 individuos y extraer la totalidad de los individuos de n_1 de entre los N_1 grupos formados, seleccionando esos grupos de forma aleatoria equiprobable sin reemplazamiento.

Por lo que respecta a la varianza de la estimación de μ , la contribución de pares ij dentro de un grupo será negativa, dado que $\pi_i \pi_j - \pi_{ij} = -n(1-n/N)/N$, la contribución de pares de grupos diferentes será positiva $D = n_1(N_1 - n_1)/N_1^2(N_1 - 1)$.

Por lo tanto el criterio para la formación de los grupos debe ser exactamente el contrario al de la formación de estratos, tratando de que los grupos sean lo más heterogeneos posible internamente (valores absolutos de $y_i - y_j$ lo más altos posibles), reduciendo así la varianza de muestreo.

Es facil ver que así como en el muestreo estratificado se muestrea en cada estrato, en el muestreo por conglomerados se selecciona en su totalidad cada conglomerado, seleccionando o muestreando n_1 conglomerados de entre los N_1 disponibles. Por ello en el muestreo estratificado la variabilidad del resultado procede de las variabilidades interestratos, mientras en el muestreo por conglomerados la variabilidad del resultado procede de la variabilidad entre conglomerados, de nuevo resulta claro el por que los estratos deben ser lo más homogéneos posible y los conglomerados lo más heterogeneos posible.

Muchas veces como se verá más adelante se recurre al muestreo por conglomerados simplemente por razones prácticas, una vez seleccionado el punto de toma de muestra es conveniente tomar una muestra de más de un individuo ya que no solo representa muy poco aumento de coste sino como es el caso de graneles su coste es aún menor.

Si escribimos la expresión de la varianza de la media obtenida a partir de n_1 conglomerados de entre los N_1 de tamaño N_2 :

$$2N^2V(\hat{\mu}) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1; j \neq i; j=i}^N -\frac{N}{n} \left(1 - \frac{n}{N}\right) (y_i - y_j)^2 + \\ + \sum_{i=1}^N \sum_{i=1; i \neq j; i=j}^N \frac{N}{n} \left(1 - \frac{n}{N}\right) \frac{1}{N_1 - 1} (y_i - y_j)^2$$

Teniendo en cuenta que:

$$\sum_{i=1}^N \sum_{i=1; i \neq j}^N \frac{(y_i - y_j)^2}{2N^2} = V(y)$$

Puede interpretarse el segundo miembro de la expresión de la varianza de la media como formado de dos términos, el primero con signo negativo relacionado con la varianza intraconglomerados y el segundo positivo relacionado con la varianza entre dos valores cualesquiera pertenecientes a conglomerados distintos. Si llamamos:

$$\begin{aligned}\sigma^2 &= \sum_{i=1}^{N_2} \sum_{j=1}^{N_1} \frac{(y_{ij} - \bar{y})^2}{N} \\ \sigma_w^2 &= \sum_{i=1}^{N_2} \sum_{j=1}^{N_1} \frac{(y_{ij} - \bar{y}_i)^2}{N} \\ \sigma_b^2 &= \sum_{i=1}^{N_2} \frac{(\bar{y}_i - \bar{y})^2}{N_2}\end{aligned}$$

a las varianzas totales, intraconglomerados, e interconglomerados respectivamente, se obtiene:

$$v(\hat{\mu}) = \frac{N-n}{N} \frac{\sigma^2}{n_1 N_2} (1 + \delta (N_2 - 1))$$

donde:

$$\delta = \frac{\sigma_b^2 - \frac{\sigma^2}{N_2}}{(N_2 - 1) \frac{\sigma^2}{N_2}}$$

es la correlación intraclásica.

Notese que si todos los elementos de cada conglomerado son iguales entre sí, es decir si la varianza intraclásica es nula y la correlación intraclásica igual a +1:

$$v(\hat{\mu}) = \frac{N-n}{N} \frac{\sigma^2}{n_1}$$

Si por otra parte todos los conglomerados son iguales, es decir la varianza interclásica es nula:

$$\begin{aligned}\delta &= -\frac{1}{N_2 - 1} \\ V(\hat{\mu}) &= 0\end{aligned}$$

Muestreo sistemático

Un caso particular del muestreo por conglomerados es el muestreo sistemático.

Para la realización de este muestreo la población debe de estar ordenada, bien geográficamente o de otra forma por medio de una lista, en una secuencia de $N = N_1 N_2$ individuos. De entre los primeros N_1 se selecciona uno al azar de forma equiprobable. Si el individuo seleccionado es el p -ésimo, la muestra sistemática se forma por todos los individuos que ocupan las posiciones $p, p+N_1, p+2N_1, \dots, p+(N_2-1)N_1$. Como en el caso anterior hay N_1 grupos

como el seleccionado de N_2 individuos cada uno, seleccionandose uno de entre esos N_1 grupos, es decir $n_1=1$. El hecho de obtener un solo grupo imposibilita la determinación de la variabilidad entre grupos, por lo que es conveniente obtener 2 o más grupos de entre los N_1 anteriores.

Muestreo Multietápico

En el muestreo por conglomerados se divide la población en grupos de entre los que se selecciona n_1 que se muestrean exhaustivamente. Es natural considerar casos en que los N_1 grupos se subdividen en etapas sucesivas.

Así, la población de N individuos se divide en N_1 grupos o unidades de primera etapa, el i -ésimo grupo de la primera etapa se subdivide en N_{i2} subgrupos o unidades de segunda etapa, la j -ésima unidad de segunda etapa se subdivide en N_{ij3} unidades de tercera etapa, etc...

Utilizando tres etapas se tiene:

$$N = \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j=1}^{N_{i2}} N_{ij3}$$

Seleccionando n_1 unidades de primera etapa y de entre cada una de ellas n_{i2} unidades de segunda etapa, y de entre cada una de estas últimas n_{ij3} unidades de tercera etapa, el tamaño de la muestra será:

$$n = \sum_{i=1}^{n_1} \sum_{j=1}^{n_{i2}} n_{ij3}$$

El estimador insesgado de la media será:

$$\hat{\mu} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{n_1} \sum_{j=1}^{n_{i2}} \sum_{k=1}^{n_{ij3}} \frac{y_{ijk}}{\pi_{(ijk)}}$$

Donde $\pi_{(ijk)}$ representa no la probabilidad conjunta sino la probabilidad de selección del valor y_{ijk} correspondiente al individuo k -ésimo de la j -ésima unidad de segunda etapa en la i -ésima unidad de primera etapa.

En el caso de muestreo equiprobable en cada etapa:

$$\pi_{(ijk)} = \frac{n_1}{N_1} \frac{n_{i2}}{N_{i2}} \frac{n_{ij3}}{N_{ij3}}$$

Con lo que la expresión anterior se reduce a:

$$\hat{\mu} = \frac{N_1}{Nn_1} \sum_{i=1}^{n_1} \frac{N_{i2}}{n_{i2}} \sum_{j=1}^{n_{i2}} \frac{N_{ij3}}{n_{ij3}} \sum_{k=1}^{n_{ij3}} y_{ijk}$$

Si los tamaños de los subgrupos de primera, y segunda etapa se subdividen en unidades de igual tamaño, N_2 y N_3 , seleccionando de entre ellos también tamaños de muestra iguales n_2 y n_3 , la expresión anterior se reduce a :

La expresión de la varianza del estimador en el caso

$$\hat{\mu} = \frac{N_1 N_2 N_3}{N n_1 n_2 n_3} \sum_i \sum_j \sum_k y_{ijk} = \text{media global}$$

equiprobable es:

$$V(\hat{\mu}) = \left(\frac{N_1}{N}\right)^2 \frac{\sigma_{Ti}^2}{n_1} \left(1 - \frac{n_1}{N_1}\right) + \frac{N_1}{N^2 n_1} \sum_{i=1}^{N_1} N_{i2}^2 \frac{\sigma_{Tij}^2}{n_{i2}} \left(1 - \frac{n_{i2}}{N_{i2}}\right) + \frac{N_1}{N^2 n_1} \sum_{i=1}^{N_1} \frac{N_{i2}}{n_{i2}} \sum_{j=1}^{N_{i2}} N_{ij3}^2 \frac{\sigma_{ij}^2}{n_{ij3}} \left(1 - \frac{n_{ij3}}{N_{ij3}}\right)$$

Donde σ_{Ti} representa la varianza entre los totales de los valores y en las unidades de primera etapa, y σ_{Tij} la varianza entre totales de la segunda etapa dentro de la i -ésima unidad de primera etapa.

Si además los tamaños de las unidades y de las muestras de cada etapa son iguales entre sí, la expresión anterior se reduce a:

$$V(\hat{\mu}) = \frac{\sigma_1^2}{n_1} \left(1 - \frac{n_1}{N_1}\right) + \frac{\sigma_2^2}{n_1 n_2} \left(1 - \frac{n_2}{N_2}\right) + \frac{\sigma_3^2}{n_1 n_2 n_3} \left(1 - \frac{n_3}{N_3}\right)$$

siendo:

$$\sigma_1^2 = \frac{\sigma_{Ti}^2}{N_2 N_3^2}$$

$$\sigma_2^2 = \frac{\sum_{i=1}^{N_1} \sigma_{Tij}^2}{N_1 N_3^2}$$

$$\sigma_3^2 = \frac{\sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j=1}^{N_2} \sigma_{ij}^2}{N_1 N_2}$$

Un caso particular del muestreo multietápico es el de la selección proporcional al tamaño, en ella y en cada etapa la probabilidad de selección de cada subunidad es proporcional al tamaño de la subunidad. Con ello se consigue que todas las $\pi_{(ijk)}$ sean iguales a n/N con lo que la estimación de la media poblacional viene dada por la media de la muestra y la varianza del estimador es:

$$V(\hat{\mu}) = \frac{\sigma_1^2}{n_1} + \frac{\sigma_2^2}{n_1 n_2} + \frac{\sigma_3^2}{n_1 n_2 n_3}$$

En la que ahora las varianzas se refieren a varianzas entre medias y no entre totales como en expresiones anteriores.

La estimación de las varianzas de la media puede realizarse mediante expresiones similares a las anteriores en las que figure la estimación de la varianza entre totales o entre medias obtenidas a partir de los resultados de la muestra.

El problema de la asignación en el caso multietápico se plantea.

de forma análoga al caso unietápico.

Consiremos el caso en el que se selecciona el mismo numero de unidades de cada subgrupo en cada etapa, es decir $n_2=n_2$, $n_{ij}=n_3$. Supongamos conocidas las varianzas entre medias en cada etapa v_1, v_2, v_3 , así como los costes de obtención de una unidad en cada etapa c_1, c_2, c_3 . La asignación óptima se obtiene seleccionando un numero de unidades proporcional a la raíz cuadrada de la varianza e inversamente proporcional a la raíz cuadrada del coste, lo que junto al coste total (o varianza total) fijado determina los valores n_1, n_2, n_3 , independientemente del tamaño de la muestra total.

Estimadores de cociente.

Supongamos que se trata de estimar el valor medio de y, μ_y , que supondremos no nulo y conocemos con exactitud el valor medio de otra variable x, μ_x , también no nula. Supongamos asimismo que se determina en las muestras los valores y y x de cada individuo seleccionado.

Llamando m_x y m_y a las medias en la muestras de los valores x e y , de forma inmediata se pueden construir dos estimadores de μ_y :

$$\mu_1 = \mu_x \frac{m_y}{m_x}$$

$$\mu_2 = \mu_x m_{y/x}$$

Es decir, el primero utiliza el cociente entre medias de las muestras y el segundo la media de los cocientes y/x . Los valores esperados de los estimadores anteriormente expuestos se obtienen de forma sencilla y son:

$$E[\mu_1] = \mu_y - C\left(\frac{m_y}{m_x}, m_x\right)$$

$$E[\mu_2] = \mu_y - C\left(\frac{y}{x}, x\right)$$

Como puede verse ambos son sesgados siendo el primero de ellos consistente.

Con el fin de corregir el sesgo se emplean los estimadores:

$$\mu_1^* = \mu_x \frac{m_y}{m_x} + \frac{N-1}{N} \frac{1}{n-1} (m_y - m_{y/x} m_x)$$

$$\mu_2^* = \mu_x m_{y/x} + \frac{N-1}{N} \frac{n}{n-1} (m_y - m_{y/x} m_x) \approx m_y - m_{y/x} (m_x - \mu_x)$$

Que son aproximadamente insesgados.

Comparando ambos estimadores corregidos se demuestra que μ_1^* es mas o menos eficiente que μ_2^* según el coeficiente de regresión lineal de y sobre x esté más cercano al cociente poblacional de medias o a la media poblacional de cocientes. Al ser mas usual la primera situación μ_1^* es ligeramente preferido a pesar de su mayor sesgo.

De forma parecida se construyen otros estimadores p.e. de producto $m_y m_x / \mu_x$, de regresión, de media complementaria, ... Finalmente vamos a exponer una aproximación a los valores característicos de m_y / m_x .

$$E\left[\frac{m_y}{m_x}\right] = \frac{\mu_y}{\mu_x} \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{N}\right) \left(\frac{V(x)}{\mu_x^2} - \frac{C(y,x)}{\mu_x\mu_y} + O\left(\frac{1}{N^2}\right)\right)$$

$$V\left[\frac{m_y}{m_x}\right] = \left(\frac{\mu_y}{\mu_x}\right)^2 \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{N}\right) \left(\frac{V(x)}{\mu_x^2} + \frac{V(y)}{\mu_y^2} - 2\frac{C(y,x)}{\mu_x\mu_y} + O\left(\frac{1}{N^2}\right)\right)$$

Si llamamos ϕ al cociente μ_1/μ_2 , y C_v al coeficiente de variación. Como:

$$\begin{aligned} \frac{V(x)}{\mu_x^2} + \frac{V(y)}{\mu_y^2} - 2\frac{C(y,x)}{\mu_x\mu_y} &= \frac{1}{N} \left[\sum_i^N \left(\frac{x_i - \mu_x}{\mu_x}\right)^2 + \sum_i^N \left(\frac{y_i - \mu_y}{\mu_y}\right)^2 - \right. \\ &\quad \left. - 2\sum_i^N \frac{(x_i - \mu_x)(y_i - \mu_y)}{\mu_x\mu_y} \right] \\ &= \frac{1}{N} \sum_i^N \left(\frac{y_i - \phi x_i}{\mu_y}\right)^2 \end{aligned}$$

Se tendrá que:

$$C_v\left(\frac{m_y}{m_x}\right) = \frac{N-n}{N} \frac{1}{Nn} \sum_i^N \left(\frac{y_i - \phi x_i}{\mu_y}\right)^2$$

MUESTREO EN EL CONTINUO

Consideraremos un campo aleatorio, caracterizado por un dominio D , tal que puntualmente se tendrá la realización de tres variables aleatorias: Masa de componente crítico A_i , Masa total M_i , y deducido de estas dos, el contenido de componente crítica a_i .

La caracterización de las funciones aleatorias correspondientes a las variables anteriores, se suele realizar en el campo de las ciencias de la tierra mediante el variograma, que se trata en otro capítulo junto con otros temas de geoestadística.

A partir del variograma puntual y conocido el esquema de muestreo, sistemático, estratificado aleatorio, o totalmente aleatorio, así como del soporte de los incrementos extraídos es fácilmente obtenible la varianza de estimación de los valores medios tanto de la cantidad de componente crítico como de la masa total.

En general se suele partir de un variograma superposición de tres estructuras, una de corto alcance que caracteriza los fenómenos locales relacionados con la estructura de las partículas de material, otra segunda de largo alcance característica de las fluctuaciones relacionadas con la tendencia, y una tercera de tipo periódico relacionada con los fenómenos cíclicos.

El sesgo y la varianza de la estimación del contenido de componente crítica se deducen de forma inmediata por la aplicación de las dos últimas expresiones del apartado anterior.

MUESTREO DE GRANELES

Consideremos la población a muestrear como formada por un conjunto finito de granos, cada uno de ellos con un contenido en la componente crítica A_i , y una masa M_i , es decir con una ley a_i . Si tomamos una muestra de n granos al azar sobre el colectivo de N granos, y determinamos la ley del componente crítico mediante:

$$a_s = \frac{\sum_i^n A_i}{\sum_i^n M_i}$$

Llamando 'a' a la ley real (desconocida) del componente crítico. De acuerdo a la expresión del coeficiente de variación del cociente se tiene:

$$C_v(a_s) = \frac{N-n}{N} \frac{1}{Nn} \sum_i^N \left(\frac{A_i - aM_i}{aM} \right)^2$$

Donde M representa la masa total de la población, siendo aM el contenido total de componente crítico. Dado que $A_i = aM_i$ y llamando p a la probabilidad de que un grano forme parte de la muestra ($p = n/N$). La expresión anterior es equivalente a:

$$C(a_s) = \frac{1-p}{p} \sum_i^N \frac{(a_i - a)^2 M_i^2}{a^2 M^2}$$

Si de acuerdo con Gy definimos la heterogeneidad de un grano mediante:

$$h_i = \frac{N}{aM} (a_i - a) M_i$$

Y la heterogeneidad de constitución de una masa de granos CH mediante la varianza de las heterogeneidades de los granos se tendrá:

$$C_v(a_s) = \frac{1-p}{pN^2} \sum_i^N h_i^2 = \frac{1-p}{pN} CH$$

En su utilización práctica la expresión anterior suele ponerse bajo la forma:

$$C_v(a_s) = \frac{1-p}{pM} Z = \left[\frac{1}{M_s} - \frac{1}{M} \right] Z$$

Donde M_s es la masa de la muestra, y M la masa total ($p = M_s/M$), y Z viene definido por:

$$Z = \frac{1}{a^2 M} \sum_i^N (a_i - a)^2 M_i^2$$

que tiene dimensiones de peso y es de valor proporcional al cubo del diámetro nominal de los granos, o tamaño de la malla cuadrada que retiene un 5% de los granos.

Llamando a las diferentes características físicas de la masa:

C = constante de muestreo (g/cm^3)

c = factor de composición mineralógica (g/cm^3)

l = factor de liberacion($0 < l < 1$)
 g = factor de recorrido de tamaños
 Se suele hacer $Z = clfgd^3 = Cd^3$. Con lo que:

$$C(a_s) = \left[\frac{1}{M_s} - \frac{1}{M} \right] clfgd^3$$

Que permite determinar M_s a partir de la precision deseada y de las características propias de la masa en consideracion. Como es logico es practicamente imposible la obtencion de la masa anteriormente señalada mediante un muestreo aleatorio equiprobable sobre los granos que componen la poblacion. Por ello se recurre al muestreo por conglomerados en los que la masa en consideracion se descompone en grupos de granos llamados incrementos extrayendose estos al azar sobre la masa en numero conveniente para dar lugar a la masa de muestra M_s que naturalmente dada la corelacion intraclasica positiva en los incrementos será superior a la deducida anteriormente. Si en vez de considerar la masa compuesta de granos la consideramos compuesta de N_1 incrementos de N_2 granos (masa M_1), y si se seleccionan n_1 incrementos, la expresion del coeficiente de variación de la determinacion de la ley media será:

$$C_v(a_s) = \frac{1-p}{pN_1} DH$$

Donde DH o heterogeneidad de distribucion tiene el mismo sentido que CH pero referido a incrementos en lugar de granos. Como puede observarse DH representa la varianza de las heterogeneidades de conglomerados de N_2 granos. Recordando la expresion de la varianza de la media de n_1 conglomerados de N_2 elementos:

$$DH = \frac{CH}{N_2} (1 + \delta (N_2 - 1))$$

$$C_v(a_s) = DH \frac{1-p}{pN_1} = \frac{1-p}{pN_1} \left(\frac{CH}{N_2} + \delta CH \right)$$

$$C_v(a_s) = [1-p] \overline{M}_1 \left(\frac{CH}{n_1 M_1} + \delta \frac{CH}{n_1} \right)$$

De las expresiones anteriores pueden sacarse varias consecuencias:

- La heterogeneidad de distribucion varia segun el valor de δ . si los incrementos son homogeneos interiormente $\delta=1$ las variaciones se producen entre incrementos estando la masa fuertemente segregada, y siendo $DH=CH$; si $\delta=0$ la masa es altamente homogenea siendo DH igual a CH/N_2 .
- El coeficiente de variacion de la media consta de dos terminos, el primero que disminuye al aumentar la masa de los incrementos y el segundo independiente de la masa de estos.
- La determinacion practica de CH y δ es facil hacerla a partir de toma de incrementos de masas M_1^1 y M_1^2

Si reexpresamos las expresiones anteriores en forma de las varianzas entre incrementos o de segregacion σ_c^2 , y varianza de constitucion σ_c^2 , y suponiendo una masa grande en comparacion a la de la muestra:

$$C_v(a_s) = \frac{\sigma_c^2}{n_1 M_I} + \frac{\sigma_e^2}{n_1}$$

Expresiones utilizadas en el metodo de Visman asi como en las normas que siguen la estrategia del doble muestreo piloto.

Aplicación del cálculo de probabilidades geométricas al diseño de redes de muestreo para la localización de depósitos de residuos y suelos contaminados.

*Antonio Callaba de Roa
Luis F. Mazadiego Martínez
Enrique Chacón Oreja
Juan F. LLamas Borrajo*

ABSTRACT

The detection of contaminated sites or residue deposits is of great interest in environmental checks given that the subsequent estimation of their volume shall allow for an approximation to the economic cost of treating or managing them. The tasks of detecting these sites encompass the following ordered stages:

1. To define the threshold concentrations of the considered contaminant or contaminants above which we shall consider a site to be contaminated.
2. To select the number of samples needed as well as their spatial distribution to detect possible contaminated sites or residue deposits.
3. To precisely outline the contaminated sites' contours previously detected.

In the present paper, a summary of a project conducted for the *Fundación MAPFRE*, the second of these aspects is dealt with from a probabilistic point of view.

In a first approximation, the case of the localization of a single site/deposit of determinate characteristics is considered. Afterwards, a more general case is considered in which more than one of these objects exists.

The results obtained are subject to being interpreted in two different ways. On the one hand, it is possible to obtain the probability of locating one or more targets with a pre-fixed number and distribution of samples. On the other hand, the desired probability of detection can be previously fixed, and to afterwards obtain the necessary sampling parameters (number and distribution of samples) needed to obtain such probability.

Finally, consideration is given to the ways in which previous experiences can be taken into consideration to improve the probabilities calculations.

As we see it, the proposed method presents some features that deserve being pointed out, as are the following:

-Flexibility

It is a sampling method in which it is possible to modify its parameters as a response to an intrinsic variability of the targets or to their hierarchization by the user.

-Economical Cost

It allows, given that the number of samples is known, for a reasonable cost estimation of a sampling campaign without having to make, as is usual, gross budgetary approximations. Additionally, for a given pre-fixed cost, it optimises the sampling.

Aplicación del cálculo de probabilidades geométricas al diseño de redes de muestreo para la localización de depósitos de residuos y suelos contaminados

Abstract

In this paper an application of geometric probabilities calculus is presented for the design of sampling networks in the finding of contaminated sites or residue deposits. The proposed method is flexible and it is possible to adapt it to particular cases by the user. Additionally, it can be used as a tool for the assesment of the economic cost of a sampling campaign.

1. Introducción

Un aspecto que debe ser considerado en la realización de auditorías ambientales es la evaluación del volumen de residuos vertidos, tanto dentro de las instalaciones industriales como en áreas próximas a éstas. En muchas ocasiones esta tarea se puede ver dificultada bien por la actuación de procesos naturales (erosión, aterramiento, crecimiento de vegetación...) como por la ausencia de documentación sobre el lugar de depósito. En estas situaciones, en que una simple inspección ocular no resulta suficiente, se debe recurrir a una campaña de toma de muestras subsuperficiales.

Una campaña de muestreo de estas características debiera rendir información sobre el número de muestras necesario para localizar un depósito de características prefijadas (tamaño, orientación y forma). O, expresado en otros términos, determinar cuál es la probabilidad de existencia de un depósito de residuos o área contaminada en el supuesto de que, verificada la campaña, ninguno de los puntos de muestreo haya detectado el mismo.

En el presente artículo se presenta una aplicación del cálculo de probabilidades geométricas para la resolución de este tipo de situaciones. Estos métodos han sido ampliamente desarrollados para situaciones análogas en prospección minera como es la localización de yacimientos minerales mediante mallas de sondeos.

2. Ambito de aplicación del método

El método de diseño de redes de muestreo propuesto está limitado tanto por el tipo de red que se considere como por las características del depósito de residuos o área contaminada a localizar.

Las estaciones o puntos de muestreo pueden disponerse al azar dentro del área de trabajo considerada (caso del muestreo aleatorio) o bien, atendiendo a una configuración geométrica determinada (caso del muestreo sistemático). En las redes de muestreo sistemático, que serán objeto de atención en el presente artículo, pueden distinguirse tres tipos básicos: red cuadrada, rectangular y hexagonal. En la tabla I se presentan las características geométricas de cada una de ellas.

MALLADO	a/b	α
Cuadrado	a=b	90
Hexagonal	a=b	60
Rectangular	a≠b	90

Tabla I. Tipos de mallado

Respecto a las características de los objetivos a localizar, diremos que la forma de los mismos quedará restringida a elipses de excentricidad variable. Tal limitación no es, a nuestro modo de ver, excesivamente restrictiva pues en el caso de que el objetivo a localizar presentase formas lineales (p.e. zanjas) podríamos asimilarlo a elipses de muy baja excentricidad y en el resto de las formas posibles siempre podríamos encontrar alguna elipse que se circunscribiera a ésta.

Un aspecto adicional a tener en consideración es la orientación de la red respecto al objetivo (definida como el ángulo que en planta forma el eje horizontal de la red con el semieje mayor del objetivo). En la mayoría de las ocasiones la orientación de los objetivos será desconocida, si bien una buena aproximación puede ser suponer que los mismos se han dispuesto con la misma dirección que la red de drenaje o con el rumbo de formaciones geológicas blandas del entorno.

3. Cálculo de probabilidades geométricas

Consideremos un único depósito elíptico de excentricidad y orientación conocidas dispuesto sobre una malla cuadrada (Figura 1). Como se puede apreciar habrá posiciones en que, dependiendo de la situación del centro de la elipse, éste será intersectado por algún nudo del mallado (centro de la elipse en posición E) y posiciones en que ningún nudo de la malla intersectará la elipse (centro de la elipse en posición F).

El concepto clásico de probabilidad de un suceso define la misma como la relación entre el número de casos favorable y el número de casos posibles. Haciendo un paralelismo con éste podemos definir la probabilidad geométrica de un suceso (en nuestro caso ser cortado por algún nudo de la red) como la relación entre dos superficies (superficie de la elipse y superficie de la celdilla unidad de la red).

Desde el punto de vista de cálculo de probabilidades no hay ningún inconveniente en sustituir una elipse situada al azar en algún lugar de la celdilla por cuatro elipses idénticas en tamaño, orientación y excentricidad con sus centros dispuestos sobre los nudos de la red que definen la celdilla, dado que la relación de superficies permanece inalterada (Figura 2). En estas condiciones es posible distinguir dos posibles casos:

a) *el espaciado de la red es dos ó más veces mayor que el semieje mayor de la elipse*

En esta situación una elipse situada al azar dentro de una celdilla puede no ser cortada por ninguno de los nudos de la red o bien ser cortada una vez y solamente una vez por alguno de los nudos (Figura 3). Las probabilidades asociadas a cada suceso serán P_0 y P_1 , respectivamente. El valor de estas probabilidades será:

$$P_0 = \frac{\text{área-A}}{\text{área-celdilla}}; P_1 = \frac{\text{área-B}}{\text{área-celdilla}};$$

b) el espaciado de la celdilla es menor que dos veces el semieje mayor de la elipse

Para este caso una elipse situada al azar en la celdilla podrá ocupar posiciones en que no sea cortada por ningún nudo de la red e igualmente, posiciones en que sea cortada una o mas veces¹ por algún nudo de la red (Figura 4), Análogamente al caso anterior las probabilidades asociadas a cada suceso serán:

$$P_0 = \frac{\text{área-A}}{\text{área-celdilla}}; P_1 = \frac{\text{área-B}}{\text{área-celdilla}}; P_2 = \frac{\text{áreaC}}{\text{área-celdilla}}$$

El cálculo de probabilidades geométricas se limita a la resolución de relaciones entre superficies. La determinación de la superficie de la celdilla no presenta ninguna dificultad al tratarse de figuras geométricas regulares. Por el contrario, el cálculo de sectores de elipse no resulta trivial. Un modo de salvar este inconveniente es transformar la red, originalmente cuadrada en el caso que seguimos, convirtiéndola en un paralelogramo de manera que una elipse situada en la misma pasará a convertirse en una circunferencia (Figura 5).

En la Figura 5 cualquier punto de coordenadas (m,n) del sistema no transformado pasará a ser otro de coordenadas δ y μ en el sistema transformado. Las ecuaciones que rigen esta transformación será:

$$\begin{aligned}\delta &= m \cos\alpha + n \operatorname{sen}\alpha \\ \mu &= n \cos\alpha - m \operatorname{sen}\alpha\end{aligned}\quad (1)$$

y la ecuación de la elipse pasará a ser:

$$b^2\delta^2 + a^2\mu^2 + a^2b^2 = 0 \quad (2)$$

Si dividimos la expresión (2) entre a^2 , la elipse será expresada en terminos de su excentricidad quedando:

$$e^2\delta^2 + \mu^2 + a^2e^2 = 0 \quad (3)$$

¹ El hecho de que el depósito o área contaminada a localizar sea cortada por más de un nudo de la red no tiene ninguna implicación.

Adicionalmente podemos hacer que:

$$x=e\delta$$

$$y=\mu$$

de modo que la expresión (3) queda finalmente como:

$$x^2 + y^2 + a^2b^2 = 0$$

que responde a la ecuación de una circunferencia en forma implícita.

Cualquier punto del sistema transformado podrá ser expresado en función del sistema ortogonal original mediante las ecuaciones:

$$x = e (m \cos \alpha + n \sin \alpha)$$

$$y = n \cos \alpha - m \sin \alpha$$

De esta manera, se ha transformado una elipse con coordenadas de centro (m, n) en una circunferencia de radio b con coordenadas de centro (x, y) .

La transformación efectuada no sólo modifica las relaciones angulares sino que también afecta a las magnitudes lineales de manera que las longitudes de las traslaciones que definen la nueva celdilla serán:

$$c = \sqrt{1 - \cos \alpha (1 - e^2)}$$

$$d = \sqrt{1 - \sin \alpha (1 - e^2)}$$

Siendo el ángulo entre ambas traslaciones (Γ)

$$\Gamma = \arcsen(e/cd)$$

Lo expuesto no es, en definitiva, más que un mecanismo de transformación de elipses en circunferencias de manera que, si bien las áreas de los círculos generados no son iguales a las de las elipses de partida, la relación entre las áreas de las elipses y las celdillas originales y las de las circunferencias y las nuevas celdillas tendrán el mismo valor.

4. Aplicación del cálculo de probabilidades geométricas

Existen en la bibliografía tablas para el cálculo de probabilidades geométricas en la localización de objetivos elípticos mediante mallas cuadradas, rectangulares y hexagonales. Igualmente existen programas informáticos que persiguen el mismo objetivo.

En un reciente trabajo realizado para la Fundación MAPFRE se ha desarrollado uno de estos programas tomando como modelo otro precedente. Este programa calcula la probabilidad de aciertos sobre un depósito de residuos mediante un mallado cuadrado, rectangular o hexagonal. Como datos de entrada tiene:

1. la relación entre la dimensión mayor del depósito a localizar (L) y el espaciado regular de la red implantada para su localización.
2. la orientación del depósito respecto a la red. Si este ángulo es desconocido permite la opción de calcular la probabilidad para orientaciones medias del depósito, 0° a 45° en el caso de mallados cuadrados o rectangulares, y 0° a 30° en el caso del mallado hexagonal.
3. la excentricidad del objetivo a localizar.
4. el tipo de mallado a utilizar.
5. la relación entre la translación mayor y menor en el caso de emplear un mallado rectangular.

Como salidas se obtienen las probabilidades de un sólo acierto, de uno o más aciertos y de ningún acierto.

A partir de estas salidas es posible elaborar ábacos como los presentados en las figuras 6 a 8. En estas figuras se presenta la relación entre el eje mayor del objetivo y de la malla en el eje de abcisas y las probabilidades de no acierto (β) para distintos valores de excentricidad.

Con estos ábacos es posible trabajar de dos maneras distintas:

- a) fijar la probabilidad de no acierto que se considere oportuna, así como las dimensiones del mallado o, lo que es lo mismo, el coste económico del muestreo, y determinar las

dimensiones mínimas del depósito que se pueden localizar con dicho mallado con una probabilidad $(1-\beta)$.

b) fijar las dimensiones del depósito mínimo a localizar, así como el factor de riesgo que se desea asumir, y obtener las dimensiones de la red de muestreo para esas condiciones.

5. Probabilidades a priori

Hasta el momento se ha venido considerando la probabilidad de localizar un depósito o área contaminada suponiendo que el mismo existe. Sin embargo, normalmente no se dispone de tal certeza. Lo que sí es posible hacer, por analogía con otros casos, es una estimación de la probabilidad de existencia. Ligadas a esta premisa surgen dos cuestiones:

1. ¿Cuál es la probabilidad de localizar un depósito si se estima para el mismo una probabilidad de existencia?
2. ¿Cuál es la probabilidad de existencia de un depósito en el supuesto de que ningún nudo de la malla lo haya detectado?

Sean los sucesos A (que exista un depósito de dimensión L) y B (que un depósito de dimensión L sea detectado por uno o más nudos de una malla). Según la ley de probabilidad condicionada tendremos:

$$p(B/A) = \frac{p(A, B)}{p(A)}$$

donde $p(B/A)$ es la probabilidad de que uno o más nudos de la malla detecten el depósito en el supuesto de que éste exista, $p(A, B)$ es la probabilidad de que un depósito de dimensión L exista y sea intersectado por algún nudo de la malla.

Cuando existe la certeza de la existencia del depósito: $p(A)=1$ y $p(B/A)=p(A, B)$ siendo $p(B/A)=1-\beta$, que se puede determinar por alguno de los ábacos anteriormente mencionados. Si, por el contrario, la existencia del depósito no es segura $p(A)<1$ y $p(A, B)$ se estimará mediante la expresión:

$$p(A, B) = p(B/A) \cdot p(A)$$

Lógicamente la validez de la estimación de $p(A,B)$ dependerá de lo buena que sea la estimación que a priori se hace sobre las probabilidades de existencia del depósito.

Respecto a la segunda cuestión sean los sucesos: A (que exista un depósito de dimensión L), B (que un depósito de dimensión L o mayor sea detectado por algún nudo de la malla) y sus contrarios a y b. Entonces:

$$p(A/b) = \frac{p(A,b)}{p(b)}$$

$p(A/b)$ es la probabilidad de que un depósito exista en el supuesto de que no haya sido detectado.

Como quiera que uno de los sucesos A ó a debe ocurrir forzosamente, $p(b)$ puede expresarse como:

$$p(b) = p(b/A) * p(A) + p(b/a) * p(a)$$

por lo que $p(A/b)$ quedará:

$$p(A/b) = \frac{p(b/A) * p(A)}{p(b/A) * p(A) + p(b/a) * p(a)}$$

Ahora bien, $p(b/a)=1$, $p(a)=1-p(A)$ y $p(b/A)=\beta$, con lo que finalmente tendremos:

$$p(A/b) = \frac{\beta * p(A)}{\beta * p(A) + [1 - p(A)]}$$

Por tanto es posible, para un mallado determinado, determinar la probabilidad de existencia de un depósito o área contaminada en el supuesto de que ningún nudo lo haya localizado. En la figura 9 se presenta un ábaco para el cálculo de $p(A/b)$ para distintos valores de $p(A)$ y β .

6. Localización de más de un depósito simultáneamente

La extensión lógica de lo que se viene exponiendo es considerar la existencia de más de un depósito de residuos o área contaminada. En primera instancia consideraremos el caso en que el número de depósitos es conocido para terminar con el caso más general, esto es, la determinación de las probabilidades de localización de múltiples depósitos cuyo número es desconocido

de antemano.

a) Localización de un número conocido de depósitos

Supongamos la existencia de n cuerpos de las mismas características de tamaño, excentricidad y orientación respecto a la red de muestreo. Sea el suceso B (localizar un cuerpo con algún nudo de la red) y su contrario b . Recuérdese que la probabilidad de localizar un solo cuerpo la habíamos fijado en $(1-\beta)$. Ahora deseamos conocer la probabilidad de localizar un número r de cuerpos (r varía entre 0 y n), teniendo en cuenta que la probabilidad de localizar uno de ellos no disminuye la probabilidad de localizar el resto y, en general, considerándolos como sucesos independientes. La probabilidad de este suceso será:

$$p[(B \cap B \dots \cap B) \cap (b \cap b \dots \cap b)] = (1-\beta)^r * \beta^{(n-r)}$$

Ahora bien, como quiera que hay que considerar todas las situaciones posibles, esta probabilidad habrá de ser multiplicada por las permutaciones de n elementos de los que r están repetidos:

$$\binom{n}{r} = \frac{n!}{(n-r)! * r!}$$

quedando finalmente:

$$p(x=r) = \binom{n}{r} * (1-\beta)^r * \beta^{(n-r)}$$

que es la expresión de la distribución binomial.

A efectos prácticos es evidente que no todos los cuerpos tendrán las mismas características, en cuyo caso β será diferente para cada uno de ellos. Sin embargo, es posible definir un tamaño mínimo operativo y trabajar sobre este supuesto.

b) Localización de un número de depósitos desconocido

Para el cálculo de probabilidades cuando el número de depósitos es desconocido hemos de partir de una probabilidad a priori de existencia de los mismos. Esta frecuencia de distribución se puede obtener por analogía

con otras situaciones similares previamente estudiadas.

Para ilustrar esta situación consideremos el siguiente supuesto: En un área se ha realizado un mallado con el objetivo de determinar la existencia de un número n de depósitos. Por estudios previos en áreas de las mismas características se estiman las probabilidades a priori de hasta n depósitos. En la tabla II se recogen estas probabilidades.

Depósitos	$p(A_i)$
0	c_0
1	c_1
2	c_2
3	c_3
n	c_n

Tabla II

Sean los sucesos A_0, A_1, \dots, A_n (existir un número $0, 1, 2, \dots, n$ de depósitos) y $B_0, B_1, B_2, \dots, B_n$ (detectar un número $0, 1, 2, \dots, n$ de depósitos).

Las posibles situaciones de detección se recogen con sus valores hipotéticos particularizados, los cuales pueden ser determinados a partir de una tabla de distribución binomial (Tabla III).

	B_0	B_1	B_2	B_3	B_n
A_0	1	0	0	0	0
A_1	d_1	e_1	0	0	0
A_2	d_2	e_2	f_1	0	0
A_3	d_3	e_3	f_2	g_1	0
A_n	d_n	e_n	f_n	g_n	n_n

Para las mismas condiciones de mallado que venimos considerando, podemos determinar las probabilidades de existencia de A_i supuesto un número B de aciertos con el mallado y una frecuencia de probabilidades a priori. Para ello bastará con aplicar el teorema de Bayes en su forma mas general:

$$P(A_i/B) = \frac{P(A_i) * P(B/A_i)}{\sum P(A_i) * P(B/A_i)}$$

Según esto que es posible determinar la probabilidad de existencia de A_i depósitos supuesto un número B de aciertos.

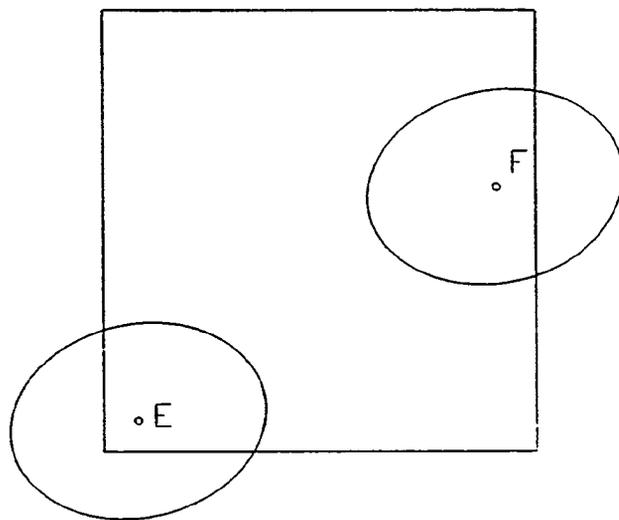


FIGURA 1

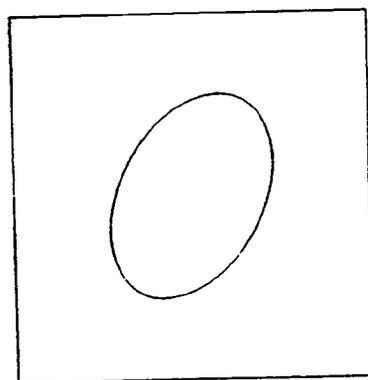
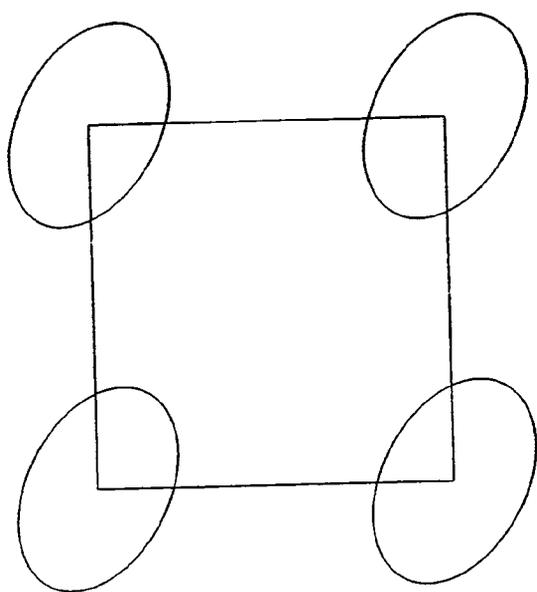
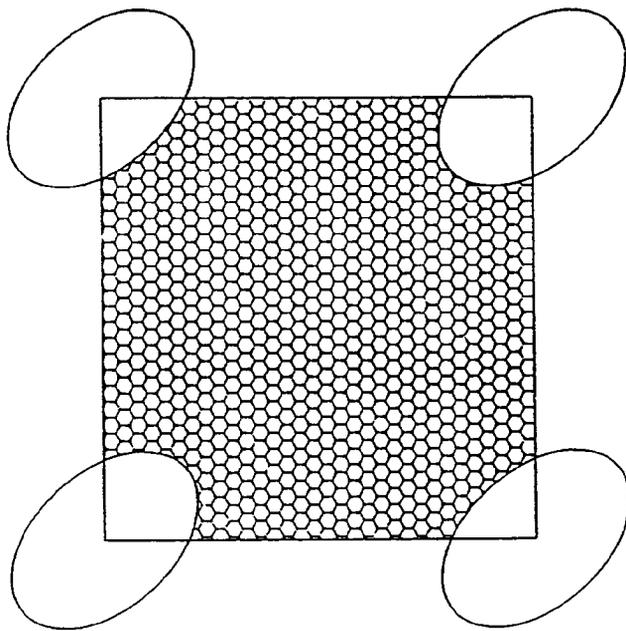


FIGURA 2



 área A

 área B

FIGURA 3

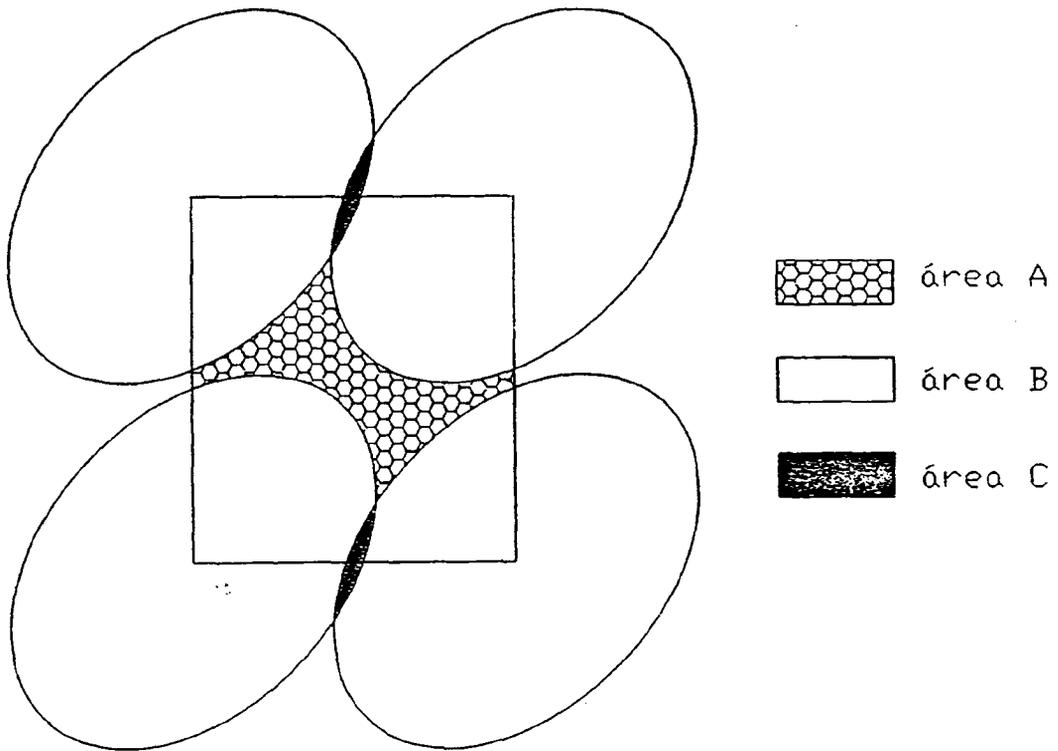


FIGURA 4

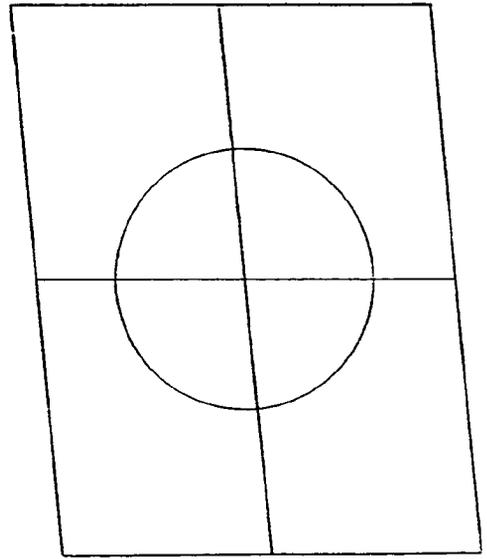
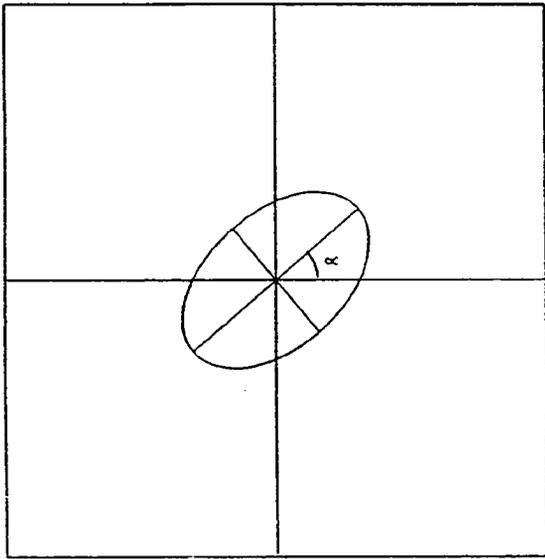


FIGURA 5

MALLADO RECTANGULAR EXCENTRICIDAD 0.6-1.0. A/B=2.

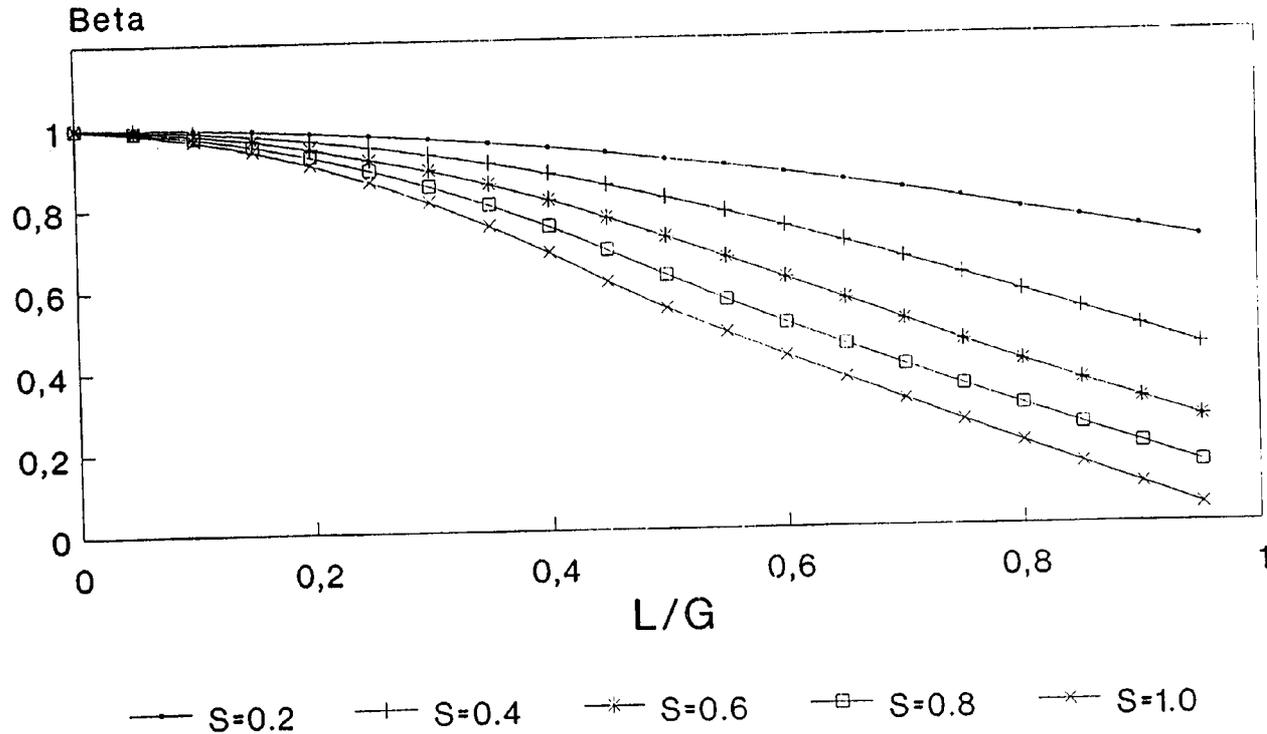


FIGURA 8

MALLADO HEXAGONAL EXCENTRICIDAD 0.1-1.0

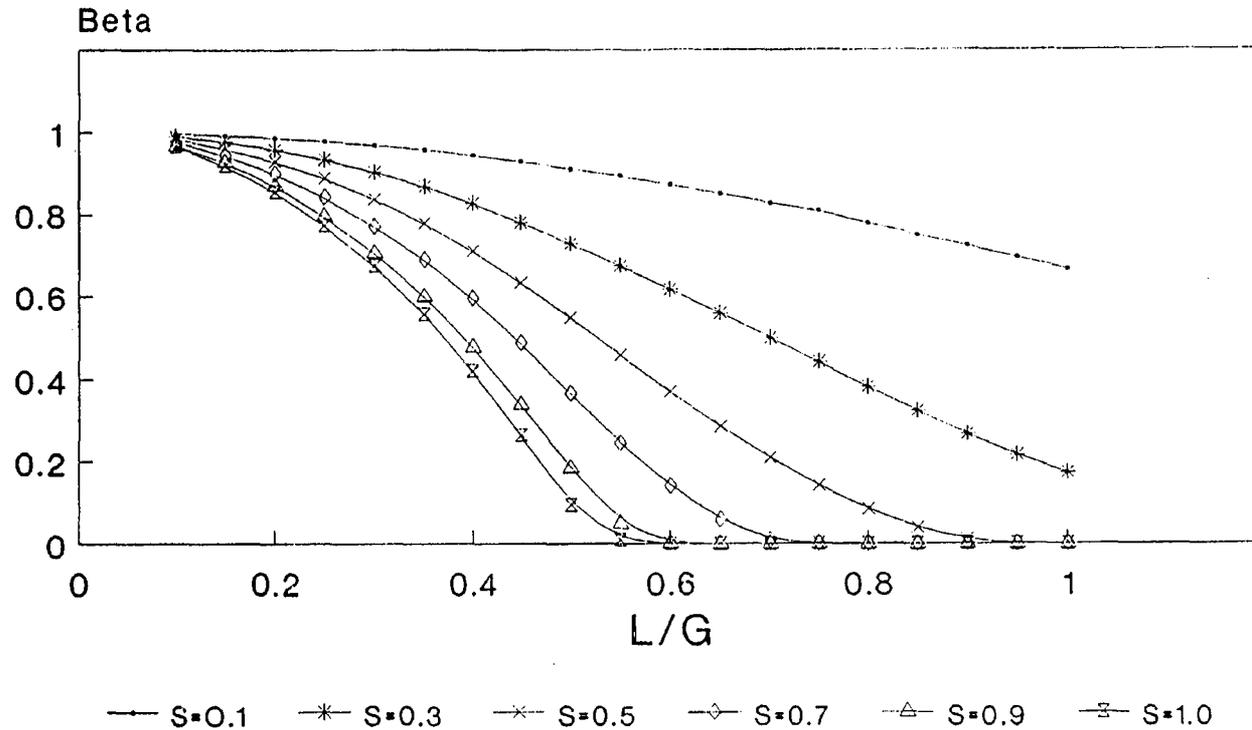


FIGURA 7

MALLADO CUADRADO

EXCENTRICIDAD 0.1-1.0

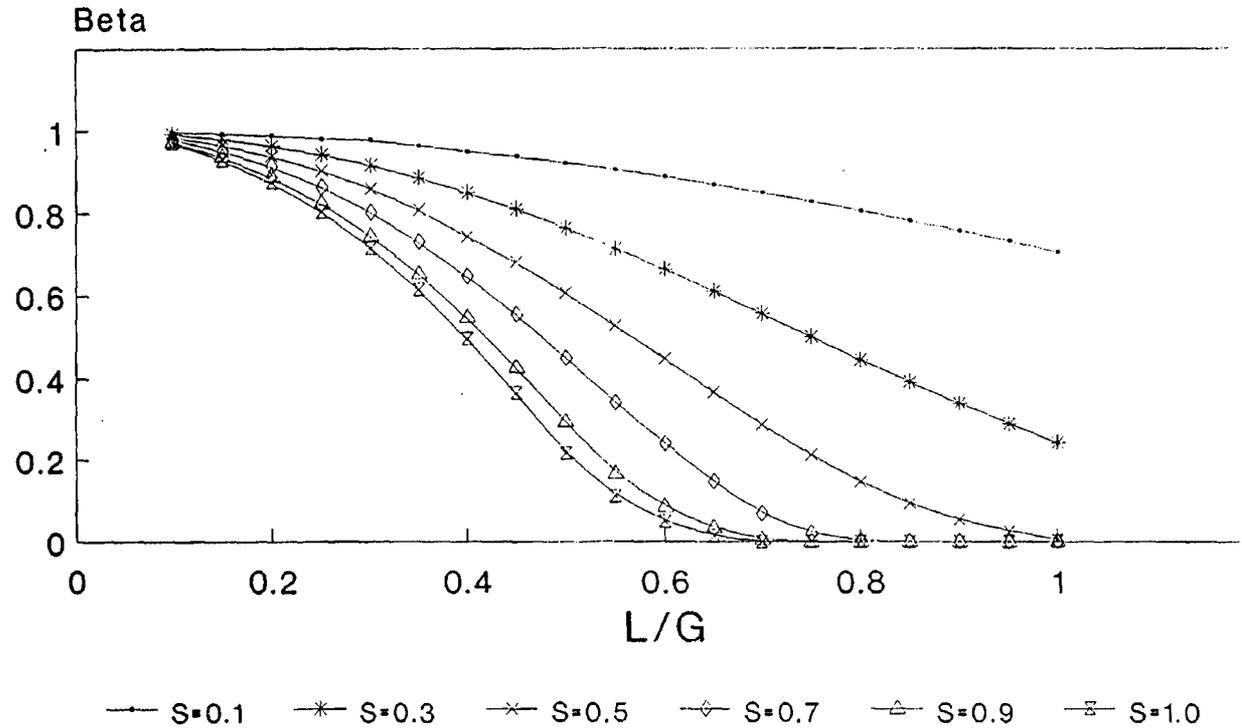


FIGURA 6

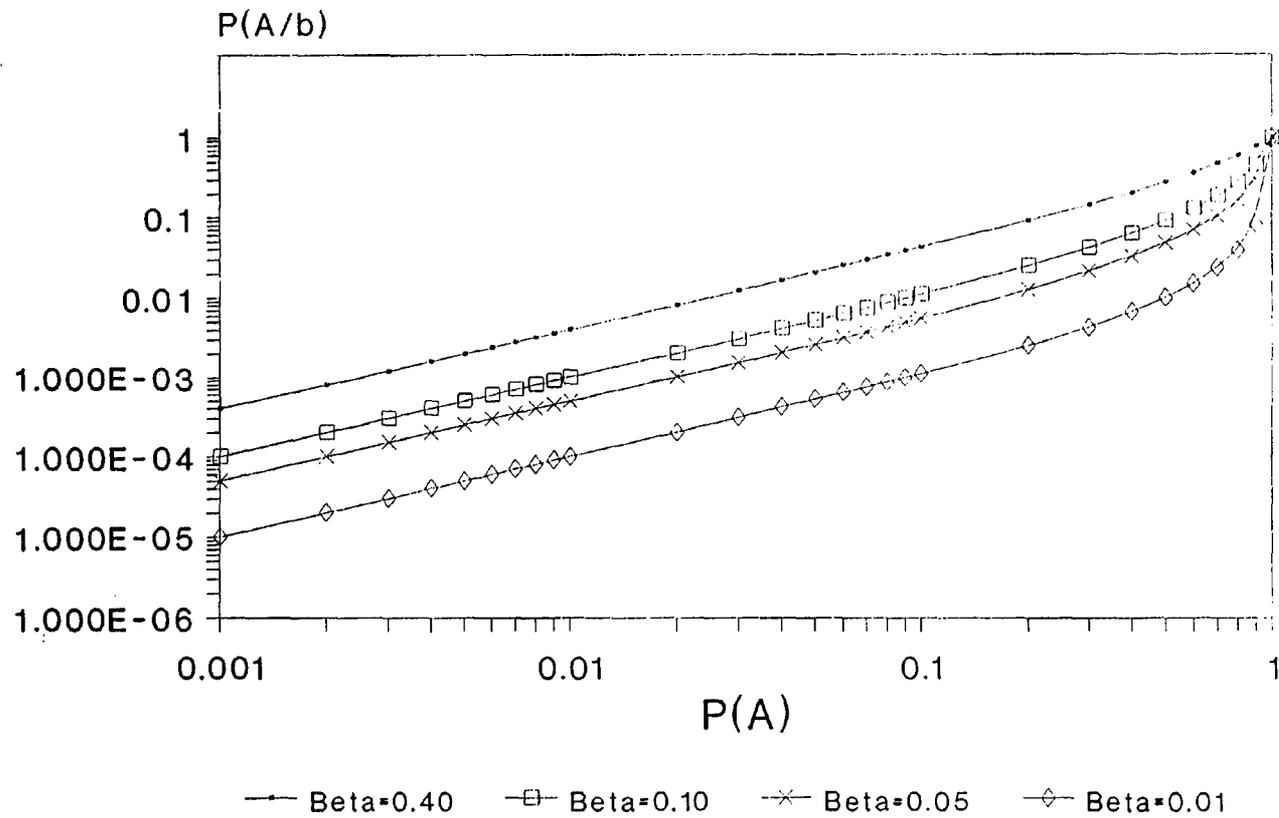


FIGURA 9

BIBLIOGRAFIA

- Drew, L.J.

Pattern drilling exploration: Optimum pattern types and hole spacings when searching for elliptical shaped targets.

Mathematical Geology. Vol 11. No 2.1979.

- Griffiths, J.C. Drew. L.J.

Simulation of exploration programs for natural resources by models.

Quarterly of the Colorado School of mines

- Kendall, M.G. Moran, P.A.P.

Geometrical probability

Charles Griffin Co. Ltd. London. 1974.

- Miguez, F. Chacón, E.

Métodos estadísticos en la exploración minera.

Notas Técnicas del Centro de Cálculo de la E.T.S.I de Minas.

1979.

- Singer, D.A.

Ellipgrid, a Fortran IV program for calculating the probability of success in locating elliptical targets with square, rectangular and hexagonal grids.

Geocom Programs. Vol 4. 1972.

- Singer, D.A.

Relative efficiencies of square and triangular grids in the search for elliptically shaped resource targets.

Journal Research, U.S Geological Survey. Vol 3.No 2. 1975.

- Shuichi, I. Shuichi,I.

Some techniques for the determination of effective drill spacing.

Decision making in the mineral industry. Canadian Institute of Mining and Metalurgy. Special Vol 12.

- Shurygin, A.M.

The probability of finding deposits and some optimal search grids.

Mathematical Geology, Vol 8. No 3. 1976.

INTERPOLACIÓN Y ESTIMACIÓN

por F. Miguez⁽¹⁾

1. Introducción

Supuesta una función $z(x,y)$ definida en cierta región del plano, se desea, a partir de sus valores medidos en n puntos, *reconstruir* dicha función en la región. Naturalmente, como quiera que la clase de todas las funciones que podrían dar lugar a la muestra observada es infinita, es inevitable tener que *elegir* un conjunto de propiedades, que sea suficiente para determinar una en particular.

Intentaremos mostrar en lo que sigue cómo, a partir de diferentes elecciones *razonables*, pero más o menos *sustentadas en los datos*, se obtienen distintos resultados, que han de ser valorados también de forma diferente.

Por lo común la reconstrucción ha de mostrarse en la forma de un mapa de isovalores. Describiremos en 2., sucintamente, los sistemas, sencillos, que hay para ello. A continuación, y con más detalle, el problema, esencial y mucho más difícil, de la reconstrucción, distinguiendo 3 categorías de procedimientos: en 3. las funciones de ponderación según la distancia, en 4. las funciones spline, y en 5. los estimadores de kriging. En la exposición se prescindirá de las demostraciones, que el lector interesado puede encontrar en las referencias.

Las funciones de ponderación según la distancia se incluyen aquí debido a lo extendido de su uso, aunque trataremos de mostrar que no son, en general, aconsejables.

Los interpoladores spline y los estimadores de kriging son en cierto sentido, como se verá en 5.5, equivalentes. Los primeros producen mapas estéticos y los segundos precisos, esto es, conformes al modelo estadístico que los datos sugieren y minimizando la *varianza* de los errores de estimación. Eventualmente pueden coincidir, si así lo dictan los datos, precisión y estética.

Ilustraremos en 6. cada uno de los procedimientos con un mapa, sirviendonos siempre, para realizar una comparación más objetiva, del mismo juego de datos.

2. Trazado automático de isolneas

Un modo convencional de dibujar manualmente isolneas a través de una muestra de valores medidos en puntos del plano, consiste en realizar una triangulación arbitraria apoyada en dichos puntos, buscar cada una de las aristas por las que pasa la isolinia, e interpolar linealmente sobre ella el punto de paso; finalmente se conectan dichos puntos de paso. El procedimiento se puede automatizar y permite disponer rápidamente de una primera imagen de la función (Sibson, R., 1978, propone un algoritmo

⁽¹⁾Depto. de Matemáticas Aplicadas e Informática, ETSI de Minas, Ríos Rosas 21, Madrid 28003

para una triangulación de *Delaunay* ⁽²⁾, y Watson, D.F., 1982, incluye un programa en el que se realiza la misma y además se trazan las isoclinas).

El resultado es tanto más independiente de la triangulación elegida y de aspecto tanto más agradable visualmente, cuanto mayor sea la densidad inicial de puntos. Variantes más refinadas del método consisten en descomponer cada triángulo en otros más pequeños (por ejemplo, a base de dividir cada arista en igual número de partes y trazar luego paralelas por las divisiones a los lados) y atribuir un valor a cada uno de los nodos del refinamiento, a partir de los datos iniciales, por alguno de los procedimientos que se discutirán en los próximos apartados.

El procedimiento más empleado, sin embargo, por ser el más flexible y fácil de programar, consiste en superponer al área de estudio una malla rectangular suficientemente fina, y atribuir un valor a cada nodo a partir de los datos iniciales. Construida la malla se busca el punto de paso de la isoclinea por cada una de sus aristas y se conectan estos entre sí (en Yates, 1987, se suministra un programa para ello)

3. Funciones de ponderación según la distancia

La idea implícita en el propio intento de reconstrucción del valor de z en el punto (x, y) por sus valores medidos en n puntos (x_i, y_i) , es que en estos hay información sobre aquél. Y es *razonable* suponer que la cantidad de información varía de algún modo con la distancia. Una expresión simple de esta idea es la siguiente: el valor desconocido en el punto (x, y) se estima a partir de los valores conocidos en los n puntos (x_i, y_i) mediante:

$$f(x, y) = \frac{\sum_{i=1}^n w(x_i, y_i) z(x_i, y_i)}{\sum_{i=1}^n w(x_i, y_i)}$$

donde $w(x_i, y_i)$ es alguna función decreciente con la distancia $d_i^2 = (x-x_i)^2 + (y-y_i)^2$,

por ejemplo $w = \frac{1}{d^2}$ u otras (por lo general se supone que w es isótropa, esto es,

no cambia con la dirección). Si w tiende a infinito cuando (x_i, y_i) tiende a (x, y) , entonces $f(x_i, y_i) = z(x_i, y_i)$. Obsérvese que siempre es:

$$\min_i (z_i) \leq f(x, y) \leq \max_i (z_i)$$

El método es atractivo en su sencillez y muy fácil de programar, pero arbitrario en la expresión de la *estructura espacial* de los datos. En particular no tiene en cuenta la redundancia, es decir, las relaciones de los datos entre sí. Un ejemplo dramático de esta carencia puede ser el siguiente:

⁽²⁾Una teselación de Dirichlet/Voronoi/Thiessen generada por n puntos del plano consiste en una partición en n polígonos convexos, cada uno incluyendo uno de los puntos originales, tales que todos los puntos interiores a un polígono son más próximos a su punto generador que a cualquiera de los otros. Conectando ahora entre sí los puntos generadores de polígonos contiguos se obtiene la triangulación de Delaunay.

Supongamos un único dato a distancia d del punto a estimar, y otros n a distancia

$D > d$; denotando $a = \frac{1}{d^2}$ y $b = \frac{1}{D^2}$, el peso atribuido al dato próximo es $\frac{a}{a+nb}$

y el atribuido al conjunto de los n lejanos es $\frac{nb}{a+nb}$; para n suficientemente grande ambos pesos son respectivamente 0 y 1, es decir, el punto se estima exclusivamente por los datos lejanos.

Los estimadores de kriging que estudiaremos en 5. permitirán a los datos, en cambio, expresar por sí mismos el modo en que se relacionan.

4. Funciones spline

Es conveniente introducir primero los interpoladores spline en la recta. Supóngase que en cada una de las abscisas $x_0 < x_1 < x_2 < \dots < x_n$ se ha medido un valor, sea z_i . Se desea encontrar una función $f(x)$ que varíe suavemente en $[x_0, x_n]$ y tal que $f(x_i) = z_i$ ($i=0, 1, \dots, n$). Como $f'(x)$ es el valor de la pendiente de f en x , y $f''(x)$ la tasa de variación de dicha pendiente, una función f para la cual el valor de

$$A(f) = \int_{x_0}^{x_n} [f''(x)]^2 dx$$

sea pequeño, no tendrá cambios rápidos de pendiente (puntos de alta curvatura). Añadiendo condiciones a la forma de f en x_0 y x_n (por ejemplo, que $f''(x) = 0$ en dichos puntos: frontera libre), el problema de encontrar la función f que minimiza A está bien planteado, encontrándose que la solución se representa en forma de n polinomios de grado 3, uno en cada subintervalo $[x_i, x_{i+1}]$, cuyos coeficientes se obtienen resolviendo un sistema de ecuaciones lineales. La forma de f en $[x_0, x_n]$ que así se obtiene, corresponde aproximadamente a la que adopta una varilla elástica ("spline") obligada a pasar por los puntos (x_i, z_i) .

Por otra parte, el problema de la construcción de un interpolador suave en $[x_0, x_n]$ también podría haberse abordado como sigue: encontrar n polinomios de grado 3, uno para cada subintervalo $[x_i, x_{i+1}]$, ($i=0, 1, \dots, n-1$), de manera que cada polinomio pase por los puntos extremos de su subintervalo, que cada par de polinomios adyacentes coincidan en los valores de sus primeras y segundas derivadas en la abscisa común, y que las derivadas segundas en x_0 y x_n sean nulas. Se prueba que la solución coincide con la obtenida en el planteamiento variacional anterior.

En 2 dimensiones, si se dispone de observaciones en malla regular, esto es, en cada punto (x_i, y_j) ($i=0, 1, \dots, n$) ($j=0, 1, \dots, m$) se ha medido un valor z_{ij} , el problema de construir una función $f(x, y)$ continua, con derivadas segundas continuas, tal que en cada nodo $f(x_i, y_j) = z_{ij}$, y condiciones en el borde especificadas, es una generalización sencilla del tratado en el último párrafo.

Efectivamente, una solución son los splines bicúbicos (de Boor, C., 1962), es decir, existe una única función a trozos tal que, en cada celda $[x_{i-1}, x_i] \times [y_{j-1}, y_j]$ es:

$$f(x, y) = \sum_{m=0}^3 \sum_{n=0}^3 c_{m,n}^{ij} (x-x_{i-1})^m (y-y_{j-1})^n$$

y los coeficientes c_{mn}^{ij} se obtienen resolviendo un sistema de ecuaciones lineales (en Davis, M.W.D. & David, M., 1980, se proporciona un programa a tal efecto).

Sin embargo, si las observaciones no se disponen en malla regular el resultado anterior no es utilizable, y es preciso recurrir de nuevo al planteamiento variacional (generalizando obviamente el recién comentado).

Así, de entre todas las funciones f que pasan por los datos, y con frontera libre, el interpolador spline es aquel que minimiza:

$$A(f) = \iint_{R^2} \left[\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \right)^2 + \left(\frac{\partial^2 f}{\partial y^2} \right)^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} \right)^2 \right] dx dy$$

$A(f)$ es, en primera aproximación, una medida de la curvatura total, análoga a la considerada en el caso unidimensional.

La solución es (Duchon, J., 1975):

$$f(x, y) = a_0 + a_1 x + a_2 y + \sum_{i=1}^n b_i d_i^2 \log d_i$$

donde $d_i^2 = (x-x_i)^2 + (y-y_i)^2$, y a_0, a_1, a_2 y b_i se obtienen del sistema:

$$\begin{aligned} \sum b_i &= 0 \\ \sum b_i x_i &= \sum b_i y_i = 0 \\ f(x_i, y_i) &= z_i \quad (i=1, \dots, n) \end{aligned}$$

La función f así obtenida representa, aproximadamente, la forma que adopta una placa delgada elástica sujeta en los datos.

5. Estimadores de kriging⁽³⁾

El marco elegido para la reconstrucción va a ser ahora probabilista. Como las soluciones resultan ser válidas, no importa cual sea la dimensión euclídea del espacio de trabajo, modificaremos la notación, de modo que x representa en forma condensada la posición de un punto (esto es, x es un vector, y harán falta 1, 2, 3 ó más números para situarlo en cada caso).

Supondremos que la función $z(x)$, en cuya reconstrucción nos interesamos, es una *realización* de una función aleatoria (abrev. FA) $Z(x)$. Debe entenderse que esto sólo quiere decir que las propiedades de $z(x)$ se van a explicar por medio de un *módulo de comportamiento* de FA⁽⁴⁾.

⁽³⁾Nombre propuesto por G.Matheron en honor de D.Krige.

⁽⁴⁾Esta elección no supone ninguna exigencia particular hacia la Naturaleza. Se trata de una elección metodológica, de la misma categoría, exactamente, que la elección de función determinista hecha en el caso de los splines.

Cualquiera que sea el adecuado en cada caso particular, será preciso poder estimar un cierto número de sus características promedio teóricas, es decir, *especificar el modelo*. Tales promedios teóricos se estiman, de una forma u otra, mediante promedios experimentales, y como quiera que $z(x)$ es *única*, resultará *inevitable* que los modelos a los que vamos a poder recurrir han de ser *espacialmente estacionarios* para esas características.

En el problema de estimación que examinaremos en 5.1 surgirá de modo natural esta necesidad, y propondremos, para solventar la dificultad, cierta forma de estacionariedad. Más adelante, en 5.2, mostraremos cómo es posible aun realizar la estimación bajo condiciones mucho menos exigentes.

5.1. El estimador de kriging universal

Supondremos el siguiente modelo:

$$Z(x) = m(x) + Y(x)$$

$m(x)$, la *deriva*, es una función determinista que representa la parte de variación continua y regular de $z(x)$.

$Y(x)$ es una FA que representa las fluctuaciones de detalle alrededor de la deriva, y para la que sólo supondremos, *por ahora*, que su promedio teórico es nulo cualquiera que sea el punto x . Con ello la deriva es el promedio teórico de $Z(x)$.

Supondremos una deriva polinómica:

$$m(x) = \sum_{\alpha=0}^k a_{\alpha} f^{\alpha}(x)$$

donde los valores de los coeficientes a_{α} son desconocidos, y las funciones f^{α}

son monomios (en particular $f^0(x) \equiv 1$). Por ejemplo, en 2 dimensiones, una deriva cuadrática podría tener la forma:

$$m(x) = a_0 + a_1x + a_2y + a_3x^2 + a_4xy + a_5y^2$$

(eventualmente podría suprimirse algún término para reflejar alguna forma de anisotropía).

Vamos a estimar el valor desconocido en un punto x , sea $Z(x)$, por medio de una combinación lineal de n valores conocidos, sean $Z(x_i)$, ($i=1,2,\dots,n$):

$$Z^*(x) = \sum_{i=1}^n \lambda_i Z(x_i)$$

para ello debemos fijar condiciones que nos permitan determinar los pesos λ_i .

En primer lugar querriamos que los errores de estimación, inevitables, no fuesen sistemáticos. En el modelo esto se expresa así (estimador *insesgado*):

$$E\left\{Z(x) - \sum_{i=1}^n \lambda_i Z(x_i)\right\} = 0$$

lo que equivale a:

$$\sum_{i=1}^n \lambda_i \sum_{\alpha=0}^k a_{\alpha} f^{\alpha}(x_i) = \sum_{\alpha=0}^k a_{\alpha} f^{\alpha}(x)$$

y de aquí se siguen $k+1$ condiciones (llamadas de universalidad, es decir cualquiera que sean los valores de los coeficientes de la deriva):

$$\sum_{i=1}^n \lambda_i f^{\alpha}(x_i) = f^{\alpha}(x) \quad \alpha = 0, 1, \dots, k \quad (1)$$

Además querríamos que la magnitud de los errores, en promedio, fuese lo más pequeña posible. Mediremos esta magnitud por los valores al cuadrado, y expresaremos esta condición así:

$$\min_{\lambda_i} E[Z(x) - \sum_{i=1}^n \lambda_i Z(x_i)]^2$$

lo que equivale, debido a la condición de insesgamiento precedente, a minimizar la varianza del error de estimación, que en general se expresa así:

$$\begin{aligned} \text{Var} [Z(x) - \sum_{i=1}^n \lambda_i Z(x_i)] &= \text{Var} [Z(x)] + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \lambda_i \lambda_j \text{Cov}[Z(x_i), Z(x_j)] \\ &\quad - 2 \sum_{i=1}^n \lambda_i \text{Cov}[Z(x), Z(x_i)] \end{aligned}$$

Para encontrar el valor mínimo de esta varianza es preciso conocer las covarianzas, que, en general, serán diferentes según las posiciones x_i y x_j . Es aquí patente la inevitable necesidad de estacionaridad, como habíamos anunciado en 5.

El problema tiene solución si podemos estimar las covarianzas a partir de una única realización, y para ello es preciso que tal característica, o si se prefiere su contraparte experimental, se repita espacialmente, es decir, no dependa de las posiciones, sino sólo del vector que conecta los puntos (dirección y distancia). Supondremos pues un modelo en el que:

$$\text{Cov}[Z(x), Z(x+h)] = C(h) \quad \forall x$$

con lo que la varianza se reescribe:

$$\begin{aligned} \text{Var} [Z(x) - \sum_{i=1}^n \lambda_i Z(x_i)] &= C(0) + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \lambda_i \lambda_j C(x_i - x_j) \\ &\quad - 2 \sum_{i=1}^n \lambda_i C(x - x_i) \end{aligned}$$

y ahora es sencillo encontrar los pesos que la hacen mínima sujetos a las restricciones (1), obteniéndose el sistema de $n+(k+1)$ ecuaciones en otras tantas incógnitas (los n pesos λ_i y $k+1$ parámetros de Lagrange μ_{α} debidos a las restricciones):

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^n \lambda_j C(x_i - x_j) + \sum_{\alpha=0}^k \mu_{\alpha} f^{\alpha}(x_i) &= C(x - x_i) \quad (i=1, \dots, n) \\ \sum_{i=1}^n \lambda_i f^{\alpha}(x_i) &= f^{\alpha}(x) \quad (\alpha=0, \dots, k) \end{aligned}$$

Por su parte, el valor mínimo de la varianza de los errores de estimación resulta⁽⁵⁾:

$$\sigma^2 = C(0) - \sum_{j=1}^n \lambda_j C(x-x_j) - \sum_{\alpha=0}^k \mu_\alpha f^\alpha(x)$$

El modelo está *matemáticamente bien definido*, pero es *físicamente arbitrario*, pues la deriva se debe modelizar a priori, es decir, se debe conocer su expresión exacta para poder filtrarla de los valores $Z(x)$ y estimar la covarianza de las fluctuaciones. Si, en cambio, la deriva no es conocida, como es el caso en general, y se estima de los mismos datos, el estimador de la covarianza de los residuos es fuertemente sesgado (Huijbregts, Ch. & Matheron, G. 1970)

5.2. Funciones aleatorias intrínsecas de orden k

El objetivo debe ser, por consiguiente, evitar cualquier descomposición arbitraria a priori. Y, sin embargo, trabajar bajo alguna forma de estacionaridad, suficiente para el objetivo de reconstrucción propuesto, y que no sea refutada por los datos.

La idea es buscar la estacionaridad no en los valores de $Z(x)$, sino en los sucesivos incrementos de la FA.

Consideremos el caso simple de puntos equidistantes en la recta, y formemos las diferencias finitas:

$$\begin{aligned}\Delta^1 Z(x_i) &= Z(x_{i+1}) - Z(x_i) \\ \Delta^2 Z(x_i) &= \Delta^1 Z(x_{i+1}) - \Delta^1 Z(x_i) \\ &= Z(x_{i+2}) - 2Z(x_{i+1}) + Z(x_i) \\ &\text{etc.}\end{aligned}$$

Se comprueba fácilmente que si $Z(x_i) = \sum_{\alpha=0}^k a_\alpha x_i^\alpha$, entonces $\Delta^{k+1} Z(x_i) = 0$, esto es, las diferencias de orden $k+1$ filtran los polinomios hasta el grado k .

La conclusión es que si $Z(x)$, ya en general, tiene un componente polinómico, tomando suficientes diferencias *análogas* a aquellas, se podrá poner de manifiesto la estacionaridad, si es que está presente.⁽⁶⁾

Para puntos arbitrariamente dispuestos en un espacio euclideo, el equivalente a las diferencias finitas son los *incrementos generalizados de orden k*. Estos se definen como

⁽⁵⁾ Observar que los estimadores de kriging son exactos, es decir, si $x_i = x$ entonces $Z^*(x_i) = Z(x)$ (basta comprobar que entonces un peso de 1 al dato x_i y de cero a todos los demás hace mínima la varianza e igual a cero).

⁽⁶⁾ Aun si la evolución de gran escala se imagina más compleja, puede filtrarse por este procedimiento, limitándose a entornos $V(x_0)$ en los que se suponga válida una representación en serie de Taylor alrededor de x_0 . Claro es que los coeficientes del desarrollo variarán de una zona a otra, pero ello no tiene la menor importancia, pues han sido filtrados: lo esencial es que la variación residual permanezca estacionaria.

cualquier combinación lineal $\sum_{i=1}^n \lambda_i Z(x_i)$ para la que se cumpla: $\sum_{i=1}^n \lambda_i x_i^\alpha = 0$

para todos los monomios de grado $\alpha \leq k$.⁽⁷⁾

Por ejemplo, en 2 dimensiones, la definición anterior implica, para $k=0, 1$ y 2 :

$$k=0 \quad \sum \lambda_i = 0$$

$$k=1 \quad \begin{aligned} \sum \lambda_i &= 0 \\ \sum \lambda_i x_i &= 0 \quad \sum \lambda_i y_i = 0 \end{aligned}$$

$$k=2 \quad \begin{aligned} \sum \lambda_i &= 0 \\ \sum \lambda_i x_i &= 0 \quad \sum \lambda_i y_i = 0 \\ \sum \lambda_i x_i^2 &= 0 \quad \sum \lambda_i x_i y_i = 0 \quad \sum \lambda_i y_i^2 = 0 \end{aligned}$$

La hipótesis estacionaria que introduciremos ahora se refiere a los incrementos así formados (es decir, libres ya de la variación de gran escala), y exige que, como mínimo, sus varianzas sean invariantes por traslación (lo que equivale a suponer estacionariedad de sus covarianzas). Más precisamente (Matheron, G., 1973; Delfiner, P., 1975, pp 49-68):

La FA $Z(x)$ es *intrínseca de orden k* (abrev. FAI- k) si sus incrementos generalizados de orden k tienen un promedio nulo⁽⁸⁾ y una covarianza estacionaria, es decir:

$$\text{Cov} \left[\sum_{i=1}^n \lambda_i Z(x_i), \sum_{i=1}^n \lambda_i Z(x_i+h) \right] \text{ sólo depende de } h \text{ }^{(9)}$$

Un resultado fundamental concierne al cálculo de la varianza estacionaria de un incremento generalizado. Se prueba que para cada FAI- k existe una función real⁽¹⁰⁾ llamada *covarianza generalizada*, suficiente para realizar tal cálculo. En particular, denotando $K(h)$ a tal función, se tiene que, para cualesquiera incrementos generalizados:

$$\text{Cov} \left[\sum \lambda_i Z(x_i), \sum \delta_j Z(x_j) \right] = \sum \sum \lambda_i \delta_j K(x_i - x_j)$$

En 5.4 se comentará la situación más simple para la inferencia de la función $K(h)$ de una FAI-0. Procedimientos generales pueden verse en: Delfiner, P. 1975; Kitanidis, P.K. 1983, 1985; Bras, R.L. & Rodríguez-Iturbe, 1985, pp 409 y sigts.; Starks & Sparks, 1987; Chauvet, P. 1988; Cressie, N., 1991, pp 304 y sigts.; etc.

⁽⁷⁾ las diferencias finitas de orden 1 en la recta son incrementos de orden 0, es decir, filtran las constantes, etc.

⁽⁸⁾ si el promedio no es nulo basta tomar los incrementos de orden $k+1$.

⁽⁹⁾ Si $Z(x)$ es FAI- k , también lo es para cualquier $k' > k$. En particular si $Z(x)$ tiene covarianza estacionaria, es intrínseca de todos los órdenes; se puede decir que es FAI(-1).

⁽¹⁰⁾ simétrica positiva semidefinida condicional a las combinaciones lineales que filtran los polinomios de grado k .

5.3. Kriging de una FAI-k

Sea $Z(x)$ es una FAI-k de covarianza generalizada $K(h)$. Pretendemos estimar $Z(x)$ por

una combinación lineal $Z^*(x) = \sum_{i=1}^n \lambda_i Z(x_i)$.

El error de estimación $[Z(x) - \sum \lambda_i Z(x_i)]$ tiene un promedio nulo y posee una varianza estacionaria si es un incremento generalizado⁽¹¹⁾, para lo cual basta, como es fácil de comprobar, que los pesos satisfagan el conjunto de restricciones:

$$\sum_{i=1}^n \lambda_i f^{\alpha}(x_i) = f^{\alpha}(x) \quad \alpha = 0, 1, \dots, k \quad (1)$$

Su varianza es calculable por medio de $K(h)$, y se pueden determinar los pesos λ_i , sujetos a (1), para que esta varianza sea mínima.

Resulta, en fin, el sistema de ecuaciones (formalmente idéntico al de kriging universal):

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^n \lambda_j K(x_i - x_j) + \sum_{\alpha=0}^k \mu_{\alpha} f^{\alpha}(x_i) &= K(x - x_i) \quad (i=1, \dots, n) \\ \sum_{i=1}^n \lambda_i f^{\alpha}(x_i) &= f^{\alpha}(x) \quad (\alpha=0, \dots, k) \end{aligned}$$

con una varianza:

$$\sigma^2 = K(0) - \sum_{i=1}^n \lambda_i K(x - x_i) - \sum_{\alpha=0}^k \mu_{\alpha} f^{\alpha}(x)$$

5.4. Kriging de una FAI-0

Si $Z(x)$ es una FAI-0, el único componente polinómico presente es una constante, que será filtrada por cualquier combinación lineal de suma nula. En particular las diferencias $[Z(x) - Z(x+h)]$ lo son, y su varianza es la residual estacionaria, de manera que:

$$\text{Var} [Z(x) - Z(x+h)] = E [Z(x) - Z(x+h)]^2$$

sólo depende de h cualquiera que sea x . La anterior expresión se suele denotar $2\gamma(h)$, y usar para ella el nombre de *variograma*. Se prueba que $-K(h) = \gamma(h)$.

Una estimación insesgada obvia es el correspondiente promedio experimental, en principio fácil de construir con los datos. El mero examen de la gráfica de esta función

⁽¹¹⁾Recordar (nota 6) que los coeficientes polinómicos pueden variar en el espacio, y que ello no tiene importancia para el estudio de la variación residual. Sin embargo ahora si debemos limitarnos a un entorno $V(x)$ del punto a estimar en el que valga una única expresión polinómica.

experimental puede en su caso servir para refutar la validez del modelo propuesto; en particular, un crecimiento constantemente más rápido que h^2 es incompatible con la estacionaridad supuesta, y puede reflejar la presencia de una deriva no constante (términos lineales o de más alto grado)⁽¹²⁾.

En un gran número de situaciones experimentales, no obstante, este modelo sencillo resulta ser suficiente, sobre todo si se limita su aplicación a zonas reducidas, en las que la deriva sea aproximadamente constante.

El conjunto de restricciones (1) se reduce en este caso a $\sum_{j=1}^n \lambda_j = 1$, y el sistema de kriging y la varianza resultan:

$$\sum_{j=1}^n \lambda_j \gamma(x_i - x_j) + \mu = \gamma(x - x_i) \quad (i=1, \dots, n)$$

$$\sum_{j=1}^n \lambda_j = 1$$

$$\sigma^2 = \sum_{j=1}^n \lambda_j \gamma(x - x_j) + \mu$$

5.5. Splines y kriging

A la vista del sistema de $n+(k+1)$ ecuaciones de kriging de una FAI-k es claro que para un conjunto de puntos fijados x_i ($i=1, \dots, n$), los pesos dependen de las n funciones $K(x-x_i)$ y de las $(k+1)$ funciones $f^\alpha(x)$. De aquí se sigue que $Z^*(x)$ depende a su vez de estas funciones, y se prueba (Matheron, G., 1971, pag 171):

$$Z^*(x) = \sum_{\alpha=0}^k c_\alpha f^\alpha(x) + \sum_{i=1}^n b_i K(x-x_i)$$

donde los coeficientes b y c se obtienen del sistema:

$$\sum_{i=1}^n b_i f^\alpha(x_i) = 0 \quad (\alpha=0, \dots, k)$$

$$Z^*(x_i) = Z(x_i) \quad (i=1, \dots, n)$$

En particular, en el plano, suponiendo $k=1$ y $K(h) = h^2 \log(h)$

con $h = [(x-x_i)^2 + (y-y_i)^2]^{\frac{1}{2}}$:

$$Z^*(x, y) = c_0 + c_1 x + c_2 y + \sum_{i=1}^n b_i h^2 \log h$$

⁽¹²⁾Por otra parte, un variograma acotado, es decir, tal que $\gamma(h) = C$ si $h \rightarrow \infty$, es una condición necesaria y suficiente para que la FA sea FAI(-1), en cuyo caso es $\gamma(h) = C - C(h)$.

que es, precisamente, el interpolador spline de placa delgada descrito en 4.: *equivale a un modelo de FAI-1 con la anterior $K(h)$* (Matheron, G., 1981,⁽¹³⁾ Dubrule, O., 1983, 1984).

6. Un ejemplo

En la figura 1 se muestra un conjunto de 41 datos (tomados de Journel & Huijbregts, 1978, pag. 216) que servirá para ilustrar de modo sencillo los métodos discutidos: ponderación según inverso del cuadrado de la distancia, spline de placa delgada y FAI-k.

Los mapas se dibujarán a partir de una malla regular de 50 por 50, y empleando en los 3 casos los 41 datos para estimar cada nodo.

Para el modelo de FAI-k se ha supuesto $k=0$ y se ha estimado un variograma isótropo lineal $\gamma(h)=4h$ (según Journel y Huijbregts en la referencia citada).

Los resultados pueden verse en la figura 2 (a), (b) y (c). Una observación importante concierne a la legitimidad de las extrapolaciones: prácticamente todo el cuadrante inferior izquierdo ha sido extrapolado. La valoración del riesgo asociado a este proceder escapa a la capacidad del modelo empleado, cualquiera que este sea.

El mapa (a) se puede decir que apenas propone una estructura regional, limitándose a enfatizar todos los valores extremos locales preexistentes en los datos. Los mapas (b) y (c), por su parte, son muy semejantes, con una indudable superior calidad estética en favor del (b).

Sin embargo, si el modelo bajo el cual se ha construido (c), *fuese* el que mejor expresa la variabilidad espacial original, entonces (c) es más preciso que (b), pues se acomoda a ella.

Si así fuese, además, el modelo estadístico permite asociar al (c) otro mapa, en el que se cuantifica su grado de precisión, medida por la magnitud esperada del error cuadrático. En (d) se cartografía la raíz cuadrada de este valor (desviación típica, expresada en las mismas unidades que los datos originales). Naturalmente, los mínimos locales en (d) se distribuyen alrededor de las posiciones de los datos originales.

En cada caso, además, se ha realizado una *validación* del modo siguiente: con el procedimiento en estudio se estima cada uno de los datos por todos los demás, excepto él mismo, lo que permite conocer en cada punto de medida el error de estimación cometido. Los 3 procedimientos pueden compararse entre sí a través del promedio y el promedio cuadrático de sus muestras de errores:

(13) efectivamente, se prueba que tal función $K(h)$ es, en el plano, una covarianza generalizada, es decir, una función positiva semidefinida condicional.

	\bar{e}	\bar{e}^2
1/d ²	0.2045	8.0977
spline	-0.1839	5.5745
FAI-0	-0.1918	5.8641

Aunque las 2 últimas filas de la tabla son muy similares, los resultados son ligeramente favorables al spline. Evidentemente el modelo estadístico supuesto debería ser refinado. En esta dirección debería ser tenido en cuenta el grupo de 5 datos, descolgados del resto, que ocupan el cuadrante inferior derecho; la irregularidad es aquí muy fuerte, con una oscilación que va del valor mínimo de 30 al máximo de 42. Si se omiten estos 5 valores y se rehace la validación con los 36 restantes, se obtiene:

	\bar{e}	\bar{e}^2
spline	-0.2055	4.5379
FAI-0	-0.1388	4.4618

7. Referencias

- Bras, R.L. & Rodriguez-Iturbe, I. 1985 *Random functions and hydrology*, Addison-Wesley, 559 pp.
- Chauvet, P. 1988 Quelques aspects de l'analyse structurale des FAI-k à 1 dimension, in *Geostatistics: Proceedings of the third Inter. Geostatistics Congress*, vol.1, Kluwer Academic Pub., 491 pp.
- Cressie, N. 1991 *Statistics for spatial data*, Wiley, 900 pp.
- Davis, M.W.D. & David, M. 1980 Generating bicubic spline coefficients on a large regular grid, *Comp. & Geosc.*, vol. 6, n. 1, pp 1-6.
- de Boor, C., 1962 Bicubic spline interpolation, *Jour. Math. and Phys.*, vol. 41, n. 3, pp 212-218.
- Delfiner, P., 1975 Linear estimation of non stationary spatial phenomena. in *Advanced Geostatistics in the Mining Industry*, NATO Advanced Study Institutes Series, D.Reidel Pub. Co., 461 pp.
- Dubrulle, O., 1983 Two methods with different objectives: splines and kriging, *Math. Geol.*, vol. 15, n. 2, pp 245-257.
- Dubrulle, O., 1984 Comparing splines and kriging, *Comp. & Geosc.*, vol. 10, n. 2-3, pp 327-338.
- Huijbregts, Ch. & Matheron, G. 1970 *Universal Kriging*, Centre de Morphologie Mathématique, n-180, 18+XII pp., Ecole des Mines de Paris.

- Journel, A. & Huijbregts, Ch., 1978 *Mining Geostatistics*, Academic Press, 600 pp.
- Kitanidis, P.K., 1983 Statistical estimation of polynomial generalized covariance functions and hydrologic applications, *Water Resources Res.*, vol. 1, n. 4, pp 909-921.
- Kitanidis, P.K., 1985 Minimum variance unbiased quadratic estimation of covariances of regionalized variables, *Math. Geol.*, vol. 17, n. 2, pp 195-208.
- Matheron, G., 1971 La théorie des variables régionalisées et leur estimation. *Les cahiers du Centre de Morphologie Mathématique de Fontainebleau*, fascicule 5, Ecole des Mines de Paris, 212 pp.
- Matheron, G., 1973 The intrinsic random functions and their application. *Adv. Appl. Prob.*, vol. 5, pp 439-468.
- Matheron, G., 1981 Splines and kriging: their formal equivalence. *Down to Earth Statistics: solutions looking for geological problems*, Syracuse Univ., geology contri. 8, pp 77-95
- Sibson, R., 1978 Locally equiangular triangulations, *The Comp. Jour.*, vol. 21, n. 3, pp 243-245.
- Starks, T.H. & Sparks, A.R. 1987 Estimation of the generalized covariance function: II. A response surface approach, *Math. Geol.*, vol. 19, n. 8, pp 769-783.
- Watson, D.F., 1982 Acord: automatic contouring of raw data, *Comp. & Geosc.*, vol. 8, n. 1, pp 97-101.
- Yates, S.R., 1987 Contur: a fortran algorithm for two-dimensional high-quality contouring, *Comp. & Geosc.*, vol. 13, n. 1, pp 61-76.

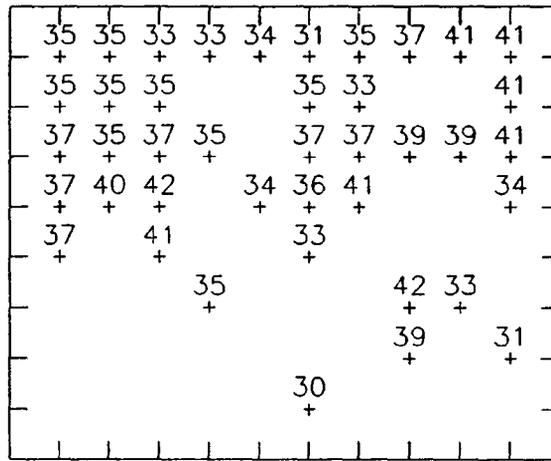


Figura 1: datos para los ejemplos (tomados de Journel, A. & Huijbregts, Ch. 1978, pag 216).

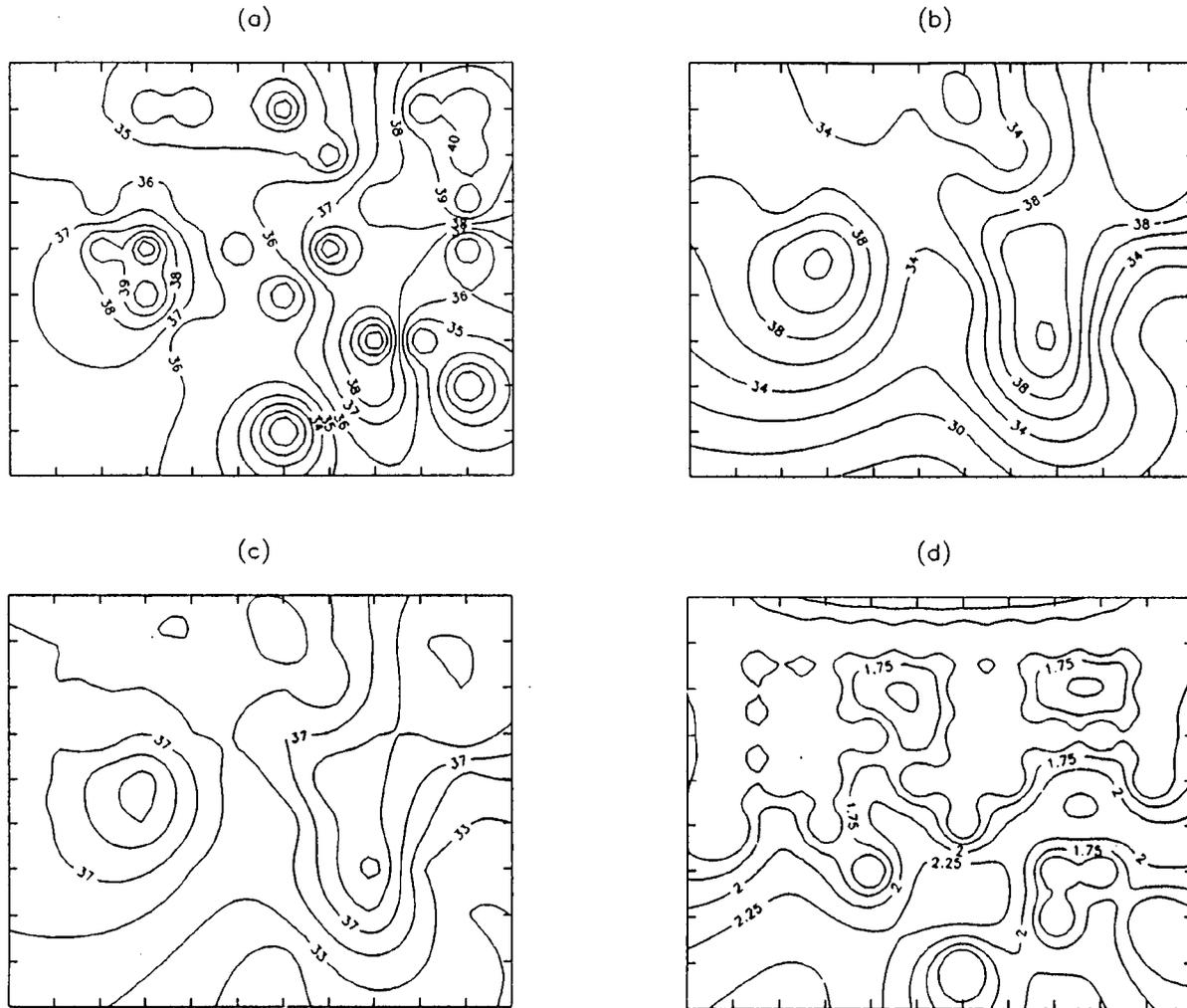


Figura 2: diferentes mapas de la región de la figura 1, en todos los casos estimando una malla de 50 por 50 y empleando todos los datos para estimar cada nodo. (a) inverso cuadrado distancia. (b) spline. (c) kriging con variograma lineal isótropo $\gamma(h) = 4h$. (d) desviación típica del error de estimación del mapa (c).

**VALORACION Y DIAGNOSTICO ECOTOXICOLOGICO DE LA CONTAMINACION
DEL SUELO**

Dra. M^a Jesús Muñoz Reoyo

Area de Toxicología del Medio Ambiente

**Centro de Sanidad Animal del Instituto Nacional de
Investigación y Tecnología Agraria y Alimentaria (CISA-INIA).**

28130 Valdeolmos (Madrid).

INTRODUCCION. ESTADO ACTUAL

Para entender el problema de la contaminación del suelo hay que considerar este medio como una compleja matriz donde muchos procesos pueden ocurrir simultáneamente. Su variación vertical y horizontal, junto con sus particulares características físicas y químicas, son razones suficientes para que podamos "a priori" esperar una conducta específica, de cualquier contaminante que llegue, sea cual sea la vía que utilice, a este medio. Así, dependiendo del contaminante, pero también de estas características del suelo, observaremos una particular respuesta por parte del suelo a la acción contaminante. Una serie de fenómenos (degradación biótica, abiótica, lixiviación, volatilización, absorción por las plantas, etc.) con distinto grado de intervención e intensidad, se podrán llevar a cabo en este medio, influyendo definitivamente y en última instancia en la persistencia de estos contaminantes en el suelo.

En primer lugar, y como premisa fundamental de este capítulo, debemos aceptar que un proceso contaminante que se lleve a cabo en cualquier compartimento de un ecosistema (agua, suelo, atmósfera), tiene que ser considerado globalmente; debemos tener en cuenta que el suelo no es un medio aislado sino que guarda una estrecha relación con los demás componentes del ecosistema; aguas profundas, superficiales, atmósfera, flora y fauna, integran el medio receptor que debe ser considerado cuando un proceso contaminante afecta al suelo. P.e. cuando se producen contaminaciones ácidas, estas son importantes para el suelo por varios motivos: porque se producen cambios en el pH de las aguas superficiales, que pueden disolver ciertos minerales componentes de rocas, aumentando su disponibilidad; porque el aluminio asociado generalmente con estas deposiciones, se solubiliza pudiendo ser tóxico para las plantas que crecen en ese suelo y también a los organismos que dependen total o parcialmente de esas aguas, etc. En definitiva todas las alteraciones producidas como consecuencia de un proceso contaminante repercutirán en la materia viva e inerte del suelo a través de efectos ó acciones directas o a través de aquellas que se ejerzan en compartimentos anejos del ecosistema que se considere.

Por esta razón, las predicciones que se hacen en el laboratorio sobre el comportamiento que sufren los contaminantes en el suelo son difícilmente extrapolables, ya que las condiciones reales poseen gran variedad de influencias que les hacen diferir de las diseñadas experimentalmente.

Otro hecho que no debemos olvidar cuando estemos considerando un proceso contaminante que afecta al suelo es que, si bien es verdad que las particularidades que posea el medio van a ser de vital importancia en el comportamiento que tenga un contaminante cuando ejerza su acción en el suelo, no son menos importantes las características y naturaleza del compuesto contaminante que estemos considerando. Por esta razón toda valoración toxicológica sobre un proceso contaminante implica el reconocimiento de éstos como agentes xenobióticos con acciones y efectos concretos sobre el medio biótico y abiótico que les rodea.

La introducción de un contaminante en el medio puede afectar cualquier nivel de complejidad de un ecosistema. Esto es:

1.- Nivel de ecosistema: A este nivel podran ser observadas alteraciones tanto en la biomasa y productividad de poblaciones como en los ciclos de nutrientes minerales.

2.- Nivel de comunidad: Un efecto a este nivel se traducirá en cambios en la estructura de una comunidad o en la diversidad y dominancia de las especies.

3.- Nivel de población. Se producirán alteraciones en la tasa de mortalidad, de crecimiento ó reproducción.

4.- Nivel de organismo. Alteraciones en las funciones de diferentes órganos, ó aparición de tumores.

5.- Nivel molecular. Se producirán alteraciones en el sistema enzimático, a nivel energético ó en el código genético de los organismos.

Cuando se nos plantea un problema de contaminación de suelos, observamos que la complejidad de los factores implicados en estos problemas no es mayor que la que existe cuando estamos ante un problema en el medio acuático; sin embargo, la insuficiencia de datos, en muchos casos incluso de criterios y en general de bibliografía científica referente al suelo, si que es mayor. Esto supone un handicap a la hora de enfrentarse con una valoración valoración ecotoxicológica en este medio.

La primera labor a realizar en una valoración ecotoxicológica es comparar las concentraciones que aparecen en nuestro suelo problema con las que establecen los criterios de calidad o niveles de seguridad para ese contaminante.

Posteriormente, si la concentración que aparece en nuestro suelo problema está por encima del nivel de seguridad o criterio para ese contaminante, la segunda labor es estudiar cuan importantes pueden ser los efectos que pueden ejercer esas concentraciones en los organismos vivos que dependen, bien sea directa o indirectamente, de ese medio. Para emprender esta labor se suelen emplear dos abordajes distintos:

A.- Comparar nuestros datos con la bibliografía disponible, tanto experimental como de campo, referente a efectos producidos por ese compuesto o compuestos, y

B.- Realizar bioensayos en laboratorio. A este respecto observamos que, así como en el tema de aguas existe suficiente desarrollo de tests biológicos (estandarizados, no estandarizados y, otros con suficiente nivel de desarrollo para posibilitar un diseño especial), no ocurre lo mismo cuando queremos efectuar una valoración ecotoxicológica en un suelo, donde los bioensayos existentes han alcanzado hasta la fecha poco desarrollo.

En la actualidad se está llevando a cabo, por parte de muchos países, el establecimiento de criterios o niveles de seguridad para contaminantes del suelo. La razón fundamental que lo ha motivado radica en la concienciación del problema y en la necesidad de buscar soluciones para sanear el suelo. Por estos motivos ha sido necesario sistematizar los procedimientos de trabajo y garantizar las decisiones que se efectúan, ya que estas acciones requieren estar basadas en la consideración de unos valores estandar que reflejen niveles de seguridad (criterios).

En estos momentos es Holanda el país más avanzado en este tipo de problemática, y las consideraciones que se están tomando allí están sirviendo de punto de partida para el establecimiento de normativas en otros países. Holanda dá el mayor énfasis a las características intrínsecas al contaminante (de las cuales ofreceremos en la segunda parte de este capítulo las consideraciones toxicológicas y ecotoxicológicas de los grupos más importantes). Para conocer este factor se creó un Índice de criterios que poseía tres categorías: A, B y C. Sin embargo debido a la necesidad de tomar decisiones urgentes algunos de

estos criterios se basaron en información preexistente referente al medio acuático, a vegetales, etc. Así se consideró:

El valor A (valor tarjet). Que representa el valor de fondo o basal de lugares no contaminados para los elementos mejor conocidos, que eran: los metales pesados y el arsénico.

El valor B: Representa el valor de un suelo que por su grado de contaminación es conveniente que sea estudiado.

El valor C: Indica un valor por encima del cual existiría una seria amenaza para el hombre ó para el ecosistema.

En base a estos valores se comenzaron a efectuar las labores de limpieza en los suelos holandeses. Conscientes de que, debido al caracter apremiante del problema, dichos valores habían estado basados en datos carentes de base científica, el comité científico comenzó a desarrollar criterios con bases toxicológicas que asumieran efectos.

La primera introducción en estos nuevos criterios fué el considerar el parámetro suelo. Estaba muy claro que la naturaleza general del suelo y en concreto la cantidad de materia orgánica y arcilla que tuviera, determinaría la cantidad y conducta de muchos contaminantes. Esto era facil de entender puesto que nos encontrábamos con suelos que de forma natural tenían valores por encima del nivel C. Así se consiguieron establecer unos valores de referencia para compuestos inorgánicos y orgánicos (Tabla 1 y Tabla 2).

Un hecho estaba claro: Debido a la escasez de datos sobre toxicidad para organismos del suelo, se utilizó, y aún se sigue utilizando con frecuencia, aquellos que existen para organismos acuáticos. Está claro que la migración de estos compuestos, y cualquier otro que se llegue a depositar por diversas causas en el suelo, tendrá como destino último las aguas subterráneas ó las superficiales. El impacto de esta contaminación será observada en último lugar en la salud de las poblaciones que dependan del medio acuático; en el caso del hombre, que usen ese agua en la bebida, o que consumen alimentos procedentes de esas zonas contaminadas.

Además de esta dependencia parece ser asumido que los organismos terrestres son tan sensibles como los acuáticos, razón por la cual asumiendo el equilibrio y usando constantes de partición se puede calcular las concentraciones que representan un riesgo para el compartimento suelo.

Existe una pauta más o menos establecida en lo que respecta a fijar criterios cuando en general se dispone de poca información, ya sea para aguas, suelos, etc., y es seguro que dicha pauta habrá sido utilizada por quienes tienen encomendada dicha labor. La pauta es la siguiente: Para aquellos compuestos para los cuales existe alguna referencia de toxicidad aguda (expresada como CL_{50} o CE_{50}) en varias especies representativas, la CE toma en consideración un factor de 100 sobre el rango más bajo. Si se dispone de algún dato de toxicidad a largo plazo (expresado como NOEC) se tienen en cuenta factores de 10. Si

además es persistente se añade otro factor adicional de 10.

Para pesticidas e hidrocarburos poliaromáticos la escasez de datos se hace más patente. Por esta razón la disponibilidad de datos referentes a vida acuática es siempre bien agradecida.

En el caso concreto de los pesticidas, debido a la necesidad que ha habido y sigue habiendo, de disponer de una exhaustiva información con vista a obtener una máxima eficacia en su aplicación, existe más información científica sobre efectos para organismos del suelo. En estos casos, los niveles de riesgo frecuentemente se han calculado en base a la protección necesaria de las aguas profundas como fuente de bebida de las poblaciones humanas. Además hoy día existe ya la propuesta de establecer criterios para pesticidas que impliquen la consideración de suelos acuáticos y terrestres, con lo que las consideraciones que toman de base criterios de agua están muy acertados.

A medida que todos estos conceptos se han podido incorporar, el antiguo valor C ha ido adaptándose progresivamente basándose en efectos ecotoxicológicos, teniendo también en cuenta el tipo de fuente de polución, local ó difuso. Parámetros como degradación del compuesto, absorción por los sistemas agrícolas, facilidad de ingestión oral de partículas del suelo (principalmente por los niños), inhalación, absorción por agua de bebida, etc., son tomados en consideración.

En Septiembre de 1991 nuevos valores C basados en criterios humanos y ecotoxicológicos fueron propuestos para 55

contaminantes.

Por una parte se estableció el riesgo para la salud humana, siendo de importancia los siguientes aspectos:

Contaminante con efecto carcinógeno no genotóxico y contaminante no carcinógeno. Para estos hay un valor umbral por detrás del cual no existen efectos dañinos. Equivalente a la ingestión diaria tolerable (Cantidad de sustancia basada en el peso del cuerpo que puede ser tomada por un individuo durante su ciclo vital sin que se puedan esperar efectos dañinos). Es comparable a la ingestión diaria aceptable (ADI) que establece la FAO para los alimentos.

Contaminantes con efecto carcinógeno genotóxico. En éstos no puede ser determinada ni dosis ni concentración por detrás de la cual no exista riesgo. Como criterio se establece el valor por encima del cual se puede exceder el Riesgo Tolerable Máximo (cantidad de sustancia basada en el peso del cuerpo, ingerida oralmente, ó inhalada por el aire con un riesgo de un caso extra de cáncer por cada 10.000 exposiciones).

Por otra parte, para establecer el riesgo para los ecosistemas fué necesario establecer el límite por encima del cual el 50 % de las especies de un ecosistema experimenta efectos dañinos a causa de la presencia de 10 ó más sustancias dañinas en concentraciones por encima de la NOEC (No observed adverse effect concentration) y también del MAR (Maximal allowable risk level: Nivel de riesgo máximo permisible y del NR (Negligible

risklevel: Nivel de riesgo despreciable). Sin embargo un riesgo para un medio puede ser debido a un sólo compuesto ó a varios compuestos. En un intento de solucionar este problema puede considerarse que los compuestos tienen las mismas o comparables propiedades y establecer un valor C para el grupo de compuestos. Sin embargo existen casos en los cuales los efectos son sinérgicos, en tales casos una valoración correcta implica necesariamente el establecimiento de efectos de mezclas de tóxicos.

De la integración de estos dos tipos de consideraciones (humana y ecotoxicológica) resultaron los nuevos valores C. Estos valores se están constantemente revisando de forma que las nuevas revisiones se hacen incorporando más conceptos como por ejemplo: cambios estacionales, heterogeneidad de suelos en diferentes sitios, etc. Estos ahora se llaman "Valores de intervención" pero se sabe que no serán los últimos que se desarrollen. (Tabla 3)

ASPECTOS TOXICOLÓGICOS MAS IMPORTANTES DE LOS CONTAMINANTES

Una serie de aspectos toxicológicos deben tomarse en consideración ante el planteamiento de un problema de contaminación de suelos. Algunos de los cuales son estos:

La parte biótica del suelo, comprende una larga variedad de material biológico entre el cual están las raíces de las plantas vivas, los gusanos, artrópodos y nematodos, la microflora del suelo (bacterias y hongos), etc. Pero además existe otra parte

biótica que es dependiente en mayor o menor grado del suelo; este sería el caso de los vertebrados, principalmente los anfibios reptiles y mamíferos herbívoros.

Existen continuas interacciones entre la parte biótica y abiótica, lo que hace que el suelo deba ser considerado como un sistema dinámico complejo, y nunca como un compartimento estanco.

Existen varias vías de entrada de contaminantes, no excluyentes, que será necesario tomar en consideración para poder predecir "en parte" su evolución. Estas son:

1.- Contaminantes conducidos por la atmósfera:

Emisiones de humos que llevan óxidos de las refinerías de metales. Precipitación ácida de diferentes procesos químicos, problemas que podemos observar en las emisiones de fluoruros de las refinerías de aluminio, en las precipitaciones de plomo de los carburantes, en la aplicación de pesticidas, compuestos aromáticos, PCBs, etc.

2.- Contaminación por líquidos:

Producida por el transporte de contaminantes mediante cursos de agua corriente a terrenos inundados, por derrame y escape de vertidos a las masas de agua, por aplicación de estos lodos a terrenos, etc. Estamos ante una problemática de metales pesados, fenoles, cianuros, sulfuros y de muchos contaminantes orgánicos industriales y compuestos agroquímicos y aromáticos.

3.- Contaminación producida por eliminación de desechos sólidos urbanos, por minas, escorias industriales, por rellenos de tierras mediante desechos industriales, eliminación incontrolada de desechos, etc., conducen a la contaminación de suelos por PCBs, PAHs, metales pesados, etc.

En la mayoría de los casos los efectos de los contaminantes se ejercen por varias vías, constituyendo la vía a través de la cadena alimentaria una de las vías indirectas de mayor importancia. Pero otras vías como la volatilización y posterior fijación y absorción por las plantas, o la degradación, excreción y pudrición, o la precipitación atmosférica, son vías que deben considerarse también importantes.

De todo esto, la consideración más importante que debemos hacernos es que la movilidad y biodisponibilidad de un contaminante constituye el factor definitivo a la hora de que un contaminante ejerza una acción sobre un organismo vivo.

La acción tóxica que ejerza un compuesto sobre un organismo dependerá de la dosis, tiempo de exposición, frecuencia y naturaleza del tóxico.

Existen muchos tipos diferentes de compuestos tóxicos que producen diferentes tipos de toxicidades. Así por ejemplo, un mismo compuesto, como el arsénico, a dosis diferentes puede producir un efecto hepatotóxico o un efecto carcinógeno; y dentro del mismo grupo (p.e. de los fenoles) nos encontramos que dependiendo de su naturaleza ((cloro, alquil o nitrofenoles) estos

compuestos tienen diferente toxicidad, capacidad de degradación, bioacumulación y biomagnificación.

La acción de un xenobiótico sobre un sistema biológico ocasiona un proceso toxicológico que tendrá como consecuencia un efecto toxicológico. Este implicará que se lleven a cabo una serie de mecanismos: la absorción, distribución, metabolismo y excrección de estos xenobióticos.

Dependiendo del tipo de organismo que padece la acción del tóxico debemos esperar que se produzca una interacción distinta, p.e. ya desde el primer momento puede haber una particular vía de exposición y entrada del compuesto en el organismo y por ello deberemos esperar diferentes acciones: una acción sistémica la observaremos cuando penetra un tóxico al interior del organismo y se distribuy por él.

La distribución de un compuesto tóxico puede determinar su órgano diana y como consecuencia la susceptibilidad de un tejido específico. P.e. el sistema nervioso en el caso de los insecticidas organoclorados y carbamatos, el hígado en el caso del cobre, el tejido óseo en el del plomo etc.

La excrección de un xenobiótico puede ser un importante factor en su toxicidad y un factor determinante de los niveles que encontremos en tejidos y plasma. P.e. el cadmio interfiere con el calcio a nivel de membranas y este hecho favorece el depósito del calcio en los glomérulos renales, imposibilitando la filtración de plasma y como consecuencia la función renal. Es

de especial interés el carácter acumulativo que posea un compuesto. Tanto los metales pesados como muchos compuestos orgánicos son acumulativos, su eliminación es lenta y por ello su persistencia facilita la exposición tóxica de los órganos de fijación, a esos contaminantes.

El metabolismo conduce a la eliminación del compuesto. En general las biotransformaciones que ocurren en el organismo conducen a la formación de compuestos más polares que los compuestos originales, los cuales pueden ser más fácilmente excretados tanto por los riñones como por la bilis. Los compuestos liposolubles no polares son reabsorbidos de los túbulos renales o equilibrados entre el plasma y la bilis. Si la tasa de eliminación es semejante a la tasa de absorción el compuesto no se acumula.

Algunos compuestos hidrosolubles como los fenoles o muy liposolubles como los PCBs, que sufren poca metabolización, pueden tener vidas medias muy largas. Este es el caso también de los compuestos organoclorados y bifenilos policlorados, que debido a su gran persistencia presentan la característica de bioacumularse o bioconcentrarse progresivamente a medida que ascendemos en la cadena trófica. P.e.: El factor de bioconcentración de los PAHs es cerca de 1000 veces su concentración en agua. Algunos como el a- benzopireno se ha demostrado que se bioacumula en sedimentos y biota de 100 a 10000 veces el nivel establecido en agua. Pero incluso mayores factores de concentración pueden observarse.

Las bases de las cadenas tróficas en cualquier ecosistema estan ocupadas por organismos autotróficos (algas fitoplanctónicas, macrofitas, ciertas especies de bacterias, etc.), y en general todas estas tienen una gran capacidad de bioacumulación de la mayoría de los microcontaminantes presentes en los biotopos, por lo que habrá que esperar Factores de Bioconcentración elevados. Otras consideraciones ecotoxicológicas más complejas estan implicadas en el fenómeno de biomagnificación que sufren cierto tipo de compuestos.

En general la fracción disuelta de los contaminantes es más dañina a la biota que la no disuelta la cual queda fijada o atrapada en las fases sólidas. También la primera es más fácilmente transportada. Sin embargo la ingestión de contaminantes orgánicos hidrofóbicos no polares puede verse aumentada en presencia de ácidos húmicos y fúlvicos que incrementan la solubilidad de esos compuestos orgánicos traza. Se sabe que estos compuestos forman complejos y quelatos con algunos compuestos orgánicos como ciertos pesticidas. Además parece ser que estos ácidos solubilizan algunos compuestos orgánicos. Se sabe que una solución húmica fué capaz de incrementar la solubilidad del DDT por un factor de 20 probablemente debido al descenso de su tensión superficial. Similares estudios con herbicidas han demostrado que estos ácidos pueden incrementar la movilidad de algunos pesticidas en el medio acuático.

Algunos estudios han revelado que la tasa de absorción de compuestos orgánicos depende de la presencia de cationes en el

suelo. Este hecho puede producir cambios en la movilidad de iones de metales pesados desde el suelo a las plantas, a través de la absorción del agua por las raíces, así como a las aguas subterráneas por efecto de percolación en el suelo.

La biotransformación de los compuestos extraños a un ecosistema es catalizada por varios enzimas que dependen de la estructura química del compuesto y del organismo que consideramos. El sistema más importante es el citocromo P-450 pero otros sistemas están implicados en este proceso. Es conocido que ciertos tipos de reacciones metabólicas están ausentes de especies determinadas. Sin embargo este patrón no guarda relación con el nivel evolutivo que ocupa una determinada especie. Así por ejemplo se sabe que las bacterias son capaces de llevar a cabo muchos tipos diferentes de biotransformaciones, jugando un papel muy importante en la limpieza de un medio contaminado.

Siguiendo con el metabolismo de compuestos es muy interesante conocer la especie diana sobre la cual estudiemos un proceso. Es conocido que, al igual que se dispone de una extensa información acerca de los mecanismos de detoxificación para compuestos tradicionalmente considerados como contaminantes en determinadas especies animales, generalmente en mamíferos, existe poca información en otras especies silvestres (sobre todo avifauna), dándose el caso de que además para compuestos relativamente modernos y extraños (PCB, PAHs, etc.) existen grupos zoológicos que no han desarrollado a lo largo de su evolución esos mecanismos detoxificadores, debido en parte a la ausencia de exposición a ellos, siendo más grave la acción

deletérea que sobre esos organismos produce el contaminante.

VALORACION ECOTOXICOLOGICA

La valoración ecotoxicológica de un problema de suelo puede ya ser iniciada al existir una documentación base con criterios ecotoxicológicos para los principales grupos de contaminantes.

Sin embargo para cuantificar el nivel de efectos no se dispone de información científica suficiente que nos permita establecer una estimación de riesgo. En este caso la estimación que debemos hacer tiene que estar fundamentada, como en cualquier otra valoración que realicemos en un compartimento distinto del ecosistema, en conocer dos cosas: la dosis de exposición y el tiempo de exposición. La dosis podemos deducirla de las concentraciones detectadas en la muestra y sobre todo de la concentración biodisponible, y, el tiempo lo podemos estimar conociendo el carácter persistente del compuesto. Básicamente debemos considerar dos hechos:

- Considerar las características toxicológicas del contaminante o contaminantes de nuestro suelo problema y en base a esto predecir el posible impacto que de forma general puede ser esperado en el suelo y compartimentos anejos, y

- Conocer el efecto biológico real que ese suelo ó el extracto obtenido a partir de él tiene sobre un organismo representativo del suelo. Esto es: Realizar un bioensayo.

Cuanto más organismos tests dispongamos sobre los cuales podamos efectuar estos bioensayos, los cuales sean representativos de niveles zoológicos distintos, más seguridad tendremos en nuestra estimación de riesgo para el ecosistema.

La valoración ecotoxicológica sobre un proceso de contaminación en suelo tiene que ser realizada en base a la biodisponibilidad de dichos compuestos. Una buena forma de conocer la biodisponibilidad de un compuesto es estudiar el efecto que posea su extracto acuoso. Así la cantidad de un pesticida extractado con agua puede ser un buen indicador del potencial que tiene ese compuesto de ser transportado por un flujo de agua.

También presenta mucha importancia, sobre todo cuando se valoran compuestos orgánicos, conocer el efecto de su extracto orgánico, habida cuenta de que dependiendo de las características del suelo (materia orgánica en descomposición, contenido en arcilla y óxidos), estos compuestos pueden ser adsorbidos por el suelo, y poco a poco llegar a ser biodisponibles.

La mejor forma de valorar un efecto ecotoxicológico de un suelo es someter a un organismo representativo del medio que consideramos, a la acción de ese suelo o extracto de suelo. Esto es realizar tests, algunos de los cuales existen en la normativa de la CCDE. Así inyectando los compuestos problemáticos en una muestra de suelo, pueden estudiarse los efectos a distintos niveles de organización del ecosistema. Así por ejemplo se han estudiado estos efectos en plantas superiores, donde se han

observado como parámetros la germinación, crecimiento y apariencia de la planta, en gusanos de tierra donde se han observado mortalidad, producción de capullos y apariencia de gusanos, en bacterias donde se ha observado la respiración, con ó sin glucosa, la amonificación y nitrificación. El objetivo fundamental de todos estos tests es deducir la NOEC (máxima concentración en la cual no se observan efectos) y la EC50 (Concentración a la cual se observa un efecto en el 50 % de la población). Una información más exhaustiva ha sido suministrada en el capítulo referente a: Ensayos toxicológicos en la valoración de suelos.

Existen muchas vías por las cuales un organismo puede responder a un compuesto tóxico, dependiendo de numerosos factores su tipo de respuesta. Independientemente de que todas las respuestas tóxicas tienen un componente bioquímico, éstas se suelen categorizar de acuerdo a las manifestaciones de esa respuesta. Así tenemos:

Carcinogénesis: Es ahora ya aceptado que el riesgo de cancer es producido en su mayor parte por exposición a agentes químicos y menos a radiaciones o a virus. Este hecho es irreversible. Muchos PAHs y PCBs tienen esta característica.

Lesiones en tejidos: Algunos compuestos pueden causar diferentes tipos de daños en los tejidos , algunos de los cuales son irreversibles. Necrosis, anoxia, alteraciones en el sistema nervioso central, alteraciones en el equilibrio electrolítico, en musculatura, piel, etc., son algunos de las efectos sobre el

fisiologismo de algunos tejidos.

Teratogénesis: Implica una interferencia a lo largo del desarrollo del embrión, que da lugar a anormalidades en el neonato. Se entienden por tales los efectos de agentes químicos sobre las células somáticas del embrión. Pueden ocurrir por mutaciones, aberraciones cromosómicas, interferencias mitóticas, con los ácidos nucleicos, por déficit energético, alteraciones en la permeabilidad, etc.

Mutagénesis: es un cambio heredable en el genotipo de una célula e implica que se ha producido un cambio en las moléculas de DNA.

DIAGNOSTICO Y VALORACION

Un problema de contaminación del suelo presupone una alteración de las condiciones hasta ese momento existentes en un área dada. Sin embargo cuando estas alteraciones son nocivas para los seres vivos que dependen de ese medio, se produce un proceso patológico, en este caso toxicológico. Como tal proceso toxicológico debe ser diagnosticado, lo que supone identificar el agente causal y conocer la naturaleza de la enfermedad, o lo que es lo mismo: estudiar la relación causa- efecto, entre el factor que lo provoca y su repercusión sobre el medio ambiente que se considere.

Un proceso toxicológico puede tener diferentes grados de

repercusión sobre el medio. Como hemos visto, cuando hablábamos de los diferentes niveles de complejidad que pueden ser afectados por un contaminante, el efecto que estos provocan puede ser muy variado. Entre los niveles más alejados, se pueden establecer todo un rango de efectos que, lógicamente guardaran relación con la concentración o dosis de exposición del tóxico que los está causando. Así un proceso agudo de mortalidad será causado por una concentración letal mientras que una alteración a nivel de comportamiento la producirá una concentración mucho más pequeña repetida o no en el tiempo. Las primeras ocasionaran los procesos agudos y las segundas los subletales y los crónicos.

Son precisamente estos procesos subletales y crónicos los más difíciles de observar y cuantificar, pero sin embargo tienen una ventaja con respecto a los agudos: uno puede disponer de tiempo suficiente para establecer su diagnóstico, por lo que tenemos la posibilidad de ir adaptando paulatinamente el protocolo de diagnóstico en virtud de los resultados que se vayan obteniendo, de nuevos datos, muestras ó variaciones en el proceso de contaminación que se considere.

El protocolo que presentamos puede ser utilizado en el diagnóstico de procesos subletales y crónicos para valorar cualquier problema ectoxicológico producido como consecuencia de una contaminación. Este se basa en un procedimiento global e integrador de todas las metodologías que se disponen en la actualidad, de forma que se pueden ofrecer unas pautas fijas y excluyentes que dan el aspecto de clave dicotómica al protocolo.

Las metodologías que figuran en este protocolo son las siguientes:

Química: Parámetros físico-químicos que pueden ser analizados, tanto inorgánicos como orgánicos y tanto en suelos o sedimentos como en material biológico (animales y plantas).

Bioquímica: Biomarcadores de exposición y Biomarcadores de efecto. Los primeros nos indican si los organismos vivos están o no expuestos a una contaminación (P.e.: parámetros de estrés para conocer inespecíficamente si existe alteración o no, metalotioneinas, para conocer si ha habido una exposición a metales pesados; determinados sistemas enzimáticos, para saber si ha habido una exposición a compuestos orgánicos como PAHs o PCB, etc.). Los segundos responden directamente al modo de acción de cada contaminante. P.e.: La acetilcolinesterasa para los insecticidas organofosforados, la cianhemoglobina para cianuros, etc.

Histopatología: Hallazgos de lesiones externas e internas en organismos afectados (plantas inferiores y superiores, animales invertebrados artrópodos, no artrópodos y vertebrados).

Ecología: Estudio de distribución, abundancia y diversidad de poblaciones vegetales y animales.

Tests de toxicidad y Bioensayos en general: Realización de tests estandarizados con organismos de suelo o diseño de bioensayos especiales.

A excepción de la analítica específica de suelos y los tests específicamente desarrollados para ellos, el resto de estas metodologías aprovechan en mayor o menor grado, los conocimientos desarrollados en otras áreas, por ello su disponibilidad está en función de la facilidad de extrapolación que demuestren y en la aptitud del grupo encargado del estudio de estos procesos.

Como método de abordaje ante un problema concreto y con el fin de no perder posibilidades de actuación, lo primero que se necesita es disponer de diferentes tipos de muestras que nos permitan el estudio de todos los aspectos ecotoxicológicos que sean necesarios estudiar.

Utilizando el protocolo adjunto, observamos que cada decisión depende de los resultados previos obtenidos en un nivel anterior de dicho protocolo.

De forma general este protocolo debería seguirse de la siguiente manera:

El primer nivel consiste en estudiar toda la información disponible: Posible orígenes de la polución, alteraciones en seres vivos (individuo, población, comunidad etc.), características del medio, etc. El objetivo de este nivel es la selección y el análisis de los tóxicos apropiados.

El segundo nivel implica aquellas consideraciones que deben ser hechas si se encuentran concentraciones tóxicas al efectuar la comparación con los criterios de seguridad. Entonces se

requiere una contestación a la siguiente pregunta: ¿Dichas concentraciones pueden ser responsables únicas del proceso?. Para contestar a esta pregunta deberemos acudir a bibliografía especializada donde obtengamos documentación sobre posibles efectos tóxicos del compuesto problema. Si no disponemos de ella, o ésta es insuficiente para contestar la pregunta, podemos ayudarnos de algún parámetro bioquímico específico del modo de acción del tóxico bajo sospecha, realizado en algún ser vivo representante del medio que estamos analizando. Estos parámetros deberán confirmar los hallazgos obtenidos en las muestras recogidas durante el proceso que estudiamos. Si no podemos realizar este estudio bioquímico otra posibilidad es realizar un bioensayo confirmatorio.

El tercer nivel o eslabón implica que no se ha podido diagnosticar el proceso por lo cual nos vemos obligados a recoger información adicional. Esta puede ser de tres categorías:

Estudio histopatológico de algunas especies dependientes de ese medio y comparación con un control.

Tests de toxicidad con los concentrados de las muestras y separaciones cromatográficas con tests de toxicidad adicionales de cada pico cromatográfico, en especies representativas del medio que estamos considerando.

Estudio del status fisiológico de las poblaciones, mediante parámetros bioquímicos de exposición y de efecto. Y,

Estudio de parámetros inmunológicos, puesto que debe de ser considerado que muchos tóxicos son conocidos como inmunotóxicos (p.e. los PCBs), al margen de que en general puedan incrementar la susceptibilidad del organismo vivo a determinadas enfermedades infecciosas. Esto lo observaremos en organismos superiores /animales y plantas) que dependan de ese medio.

Este tercer status nos permitirá realizar un nuevo planteamiento, es decir: Deberemos efectuar una nueva selección de compuestos que deban ser analizados.

En resumen diremos que si bien es un hecho que la problemática de contaminación de suelos es muy reciente y existe por esta razón una impresión generalizada de carencia de bases necesarias para emprender estos estudios, no es menos cierto que existe desarrollo suficiente en otras áreas, donde las metodologías estan suficientemente ensayadas que pueden ser reciclables, exportables y extrapolables en este nuevo campo. Esta es la única forma sensata de abordar cualquier diagnóstico y valoración ecotoxicológica de un suelo.

BIBLIOGRAFIA RECOMENDADA

Afghan, B.K. & A.S.Y. Chau. Analysis of trace organics in the aquatic environment. CRC Press. Florida, 1989.

Assink, J.W., W.J. van den Brink. Contaminated soil. Edit. Assink & van den Brink. Martinus Nijhoff Publishers. Holanda, 1986.

requiere una contestación a la siguiente pregunta: ¿Dichas concentraciones pueden ser responsables únicas del proceso?. Para contestar a esta pregunta deberemos acudir a bibliografía especializada donde obtengamos documentación sobre posibles efectos tóxicos del compuesto problema. Si no disponemos de ella, o ésta es insuficiente para contestar la pregunta, podemos ayudarnos de algún parámetro bioquímico específico del modo de acción del tóxico bajo sospecha, realizado en algún ser vivo representante del medio que estamos analizando. Estos parámetros deberán confirmar los hallazgos obtenidos en las muestras recogidas durante el proceso que estudiamos. Si no podemos realizar este estudio bioquímico otra posibilidad es realizar un bioensayo confirmatorio.

El tercer nivel o eslabón implica que no se ha podido diagnosticar el proceso por lo cual nos vemos obligados a recoger información adicional. Esta puede ser de tres categorías:

Estudio histopatológico de algunas especies dependientes de ese medio y comparación con un control.

Tests de toxicidad con los concentrados de las muestras y separaciones cromatográficas con tests de toxicidad adicionales de cada pico cromatográfico, en especies representativas del medio que estamos considerando.

Estudio del status fisiológico de las poblaciones, mediante parámetros bioquímicos de exposición y de efecto. Y,

Estudio de parámetros inmunológicos, puesto que debe de ser considerado que muchos tóxicos son conocidos como inmunotóxicos (p.e. los PCBs), al margen de que en general puedan incrementar la susceptibilidad del organismo vivo a determinadas enfermedades infecciosas. Esto lo observaremos en organismos superiores /animales y plantas) que dependan de ese medio.

Este tercer status nos permitirá realizar un nuevo planteamiento, es decir: Deberemos efectuar una nueva selección de compuestos que deban ser analizados.

En resumen diremos que si bien es un hecho que la problemática de contaminación de suelos es muy reciente y existe por esta razón una impresión generalizada de carencia de bases necesarias para emprender estos estudios, no es menos cierto que existe desarrollo suficiente en otras áreas, donde las metodologías estan suficientemente ensayadas que pueden ser reciclables, exportables y extrapolables en este nuevo campo. Esta es la única forma sensata de abordar cualquier diagnóstico y valoración ecotoxicológica de un suelo.

BIBLIOGRAFIA RECOMENDADA

Afghan, B.K. & A.S.Y. Chau. Analysis of trace organics in the aquatic environment. CRC Press. Florida, 1989.

Assink, J.W., W.J. van den Brink. Contaminated soil. Edit. Assink & van den Brink. Martinus Nijhoff Publishers. Holanda, 1986.

Cairney, T. Reclaiming contaminated land. Edit. T.Cairney.
Blackie & Son LTD. Londres, 1987.

Commission of the European Communities. Pesticides in ground and
drinking water. Water pollution research reports. Bruselas, 1992.

Leget, A.C. Soil Quality Standars. Seminario sobre contaminación
de suelos: problemas generales y remedios. Bilbao, 1992.

Iimbrell, J.A. Principles of biochemical toxicology. Edit.
J.A.Trimbrell. Taylor & Francis LTD. Londres, 1982.

TABLA 1

VALORES DE REFERENCIA O VALORES TARGET

Suelo			Aguas subterráneas	
Nombre	Fórmula	V.R.		
Cromo	50+2L	100	1	µg/l
Niquel	10+L	35	15	"
Cobre	15+0.6(L+H)	36	15	"
Zinc	50+1.5(2L+H)	140	150	"
Cadmio	0.4+0.007(L+3H)	0.8	1.5	"
Mercurio	0.2+0.0017(2L+H)	0.3	0.05	"
Plomo	50+L+H	85	15	"
Arsénico	15+0.4(L+H)	29	10	"
Fluor	175+13L	500	-	
Nitrato*		-	5.6	mgN/l
Sulfato**		-	150	mg/l
Bromuro		-	300	"
Cloruros**		-	100	"
Fluoruros**		-	0.5	"
Compuestos de Amoniaco**		-	2/10	mgN/l***
Fosfatos totales*		-	0.4/3.0	mgP/l***

V.R.: Valor de Referencia para un suelo standar (H=10/L=25) en mg/Kg de materia seca

H= % de peso de materia orgánica en el suelo

L= % de peso de fracción de arcilla en el suelo

* Se pueden necesitar valores más bajos para la protección de regiones pobres en nutrientes.

** Valores más altos aparecen naturalmente en regiones con una influencia marina grande (Aguas subterráneas saladas)

*** Los valores más bajos aplicados a las aguas subterráneas en regiones arenosas: los valores más altos aplicados a aguas subterráneas en regiones con arcilla y suelos de turba.

TABLA 2

NOMBRE	RV
A) Hidrocarburos Halogenados e inhibidores de la colinesterasa	
HCH, Endrin	
Tetracloroetano, Tetraclorometano	< 1 ug/Kg
Tricloroetano, Tricloroetano	
Triclorometano	
PCB IUPAC N°28 y 52	
Cloropropeno, Tetracloroetano	
Hexacloroetano, Hexaclorobutadieno	
Heptacloroepoxi, Diclorobenceno	
Triclorobenceno	
Tetraclorobenceno, Hexaclorobenceno	
Monocloronitrobenceno, Dicloronitrobenceno	< 10 ug/Kg
Aldrin, Dieldrin, Clordano, Endosulfan	
Trifluralin, Metil azinfos, Etil azinfos	
Disulfoton, Fenitrotion, Paration,	
Metil paration, Triazof	
PCB IUPAC N°101,118,138,153 y 180	
DDE, DDE, Pentaclorofenol	< 100 ug/Kg de peso seco
B) Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos	
Naftaleno, Criseno	< 10 ug/Kg
Fenantreno, Abtraceno, Fluoranteno	
Benzopireno	< 100 ug/Kg
Benzoantraceno	< 1 mg/Kg
Benzo(k)fluroanteno, Indeno (1,2,3cd)	
Pireno, Benzo(ghi)perileno	< 10 mg/Kg
C) Petr6leo	
Total	< 50 mg/Kg
Octano, Heptano	< 1 mg/Kg

R.V.: Valores de Referencia para compuestos orgánicos.
 Valores de materia seca con 10 % de materia orgánica (H = 10).
 Son valores por cada compuesto. Pueden ser límite de detección
 si este es más alto que el valor indicado

TABLA 3

NOMBRE	C.-tox.-hum	BS	C-ecotox	BS	C. integrado
I.- INORGANICOS METALICOS.					
ARSENICO	300	3	40	6	40
BARIO	698	3	650	2	650
CADMIO	1,8	3	12	10	12
CROMO III	2140	2	230	7	230
CROMO VI	0,1	1	-	-	
COBALTO	400	3	120	2	120
COBRE	5020	3	190	10	190
MERCURIO	87	3	10	6	10
PLOMO	162	3	200	10	290
MOLIBDENO	37	3	<480	-	37
NIQUEL	179	3	210	6	210
ESTAÑO	571000	3	-	-	300
ZINC	1840	3	720	6	720
II.- INORGANICOS NO METALICOS.					
CIANURO LIBRE	18,5	3	-	-	18,5
CIANURO ACOMPLEJADO	7,2	2	-	-	7,2
TIOCIANATO	2,0	3	-	-	2,0
SULFURO	0,18	1	-	-	0,18

NOMBRE	C.-tox.-hum	BS	C-ecotox	BS	C.integrado
III.-COMPUESTOS AROMATICOS					
BENCENO	48	6	25	2	48
ETILBENCENO	149	4	-	-	149
FENOL	41	6	40	2	41
CRESOL	4,6	4	50	2	4,6
TOLUENO	368	6	150	6	150
XILENO	73	4	-	-	73
CATECOL	32	4	-	-	32
RESORCINOL	14	4	-	-	14
HIDROQUINONA	12	4	-	-	12

IV.- HIDROCARBUROS AROMATICOS POLICICLICOS (PAH₅)

ANTRACENO	86900	3	40	5	40
BENZO (a) ANTRACENO	10100	6	40	5	40
BENZO (k) FLUORANTENO	10900	6	40	5	40
BENZO (a) PYRENO	996	6	40	5	40
CRISENO	88	4	40	5	40
FENANTRENO	319	4	40	5	40
FLUORANTENO	496	4	40	5	40
INDENO (1,2,3 cd) PYRENO	11400	6	40	5	40
BENZO (ghi) PERYLENO	11800	6	40	5	40
NAFTALENO	977	2	40	5	40

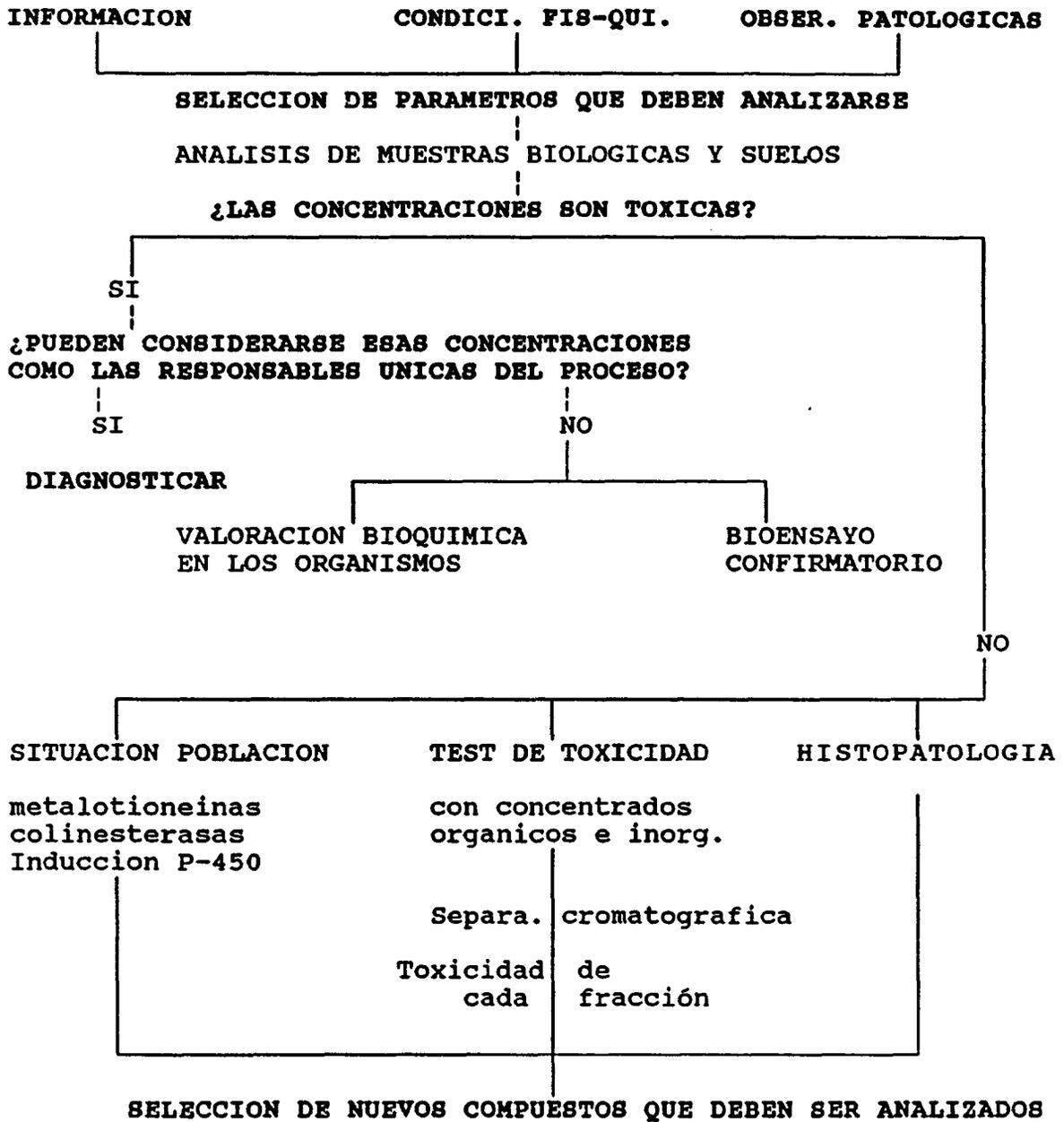
NOMBRE	C. tox.-hum.	BS	C.ecotox.	BS	C.integrado
V.-HIDROCARBUROS CLORADOS					
- HIDROCARBUROS ALIFATICOS HALOGENADOS					
1,2 DICLOROETANO	3,5	6	60	5	3,5
DICLOROMETANO	39	6	60	5	39
TETRACLOROMETANO	2,2	4	60	5	2,2
TETRACLOROETANO	14	4	60	5	14
TRICLOROMETANO	27	4	60	5	27
TRICLOROETANO	666	6	60	5	60
CLORURO DE VINILO	0,09	6	60	5	0.09
- CLOROBENCENOS					
MONOCLOROBENCENO	716	6	30	5	30
DICLOROBENCENO	1754	6	30	5	30
TRICLOROBENCENO	10	4	30	5	10
TETRACLOROBENCENO	17	4	30	5	17
PENTACLOROBENCENO	23	4	30	5	23
HEXACLOROBENCENO	25	6	30	5	25
- CLOROFENOLES					
MONOCLOROFENOLES	16	4	10	5	10
DICLOROFENOLES	34	6	10	5	10
TRICLOROFENOLES	57	4	10	5	10
TETRACLOROFENOLES	25	4	10	5	10
PENTACLOROFENOL	76	6	5	5	5
-HIDROCARBUROS AROMATICOS HALOGENADOS					
CLORONAFTALENO	4,8	2	-	-	4,8
IFENILO POLICLORADO					
TRICLOROBIFENILO	7,6	4	70 ²	2	7.6

NOMBRE	C.-tox.-hum.	BS	E-etotox.	BS	C. integrado
-VI PESTICIDAS					
DDT	10400	9	4	5	4
DDE	3450	6	4	5	4
ALDRIN	12	4	0.35	6	0.35
DIELDRIN	5,0	4	4	5	4
ENDRIN	4,1	4	0.06	2	4.1
α HCH	21	6	2	6	2
β HCH	0.63	4	-	-	0.63
γ HCH	18	6	2	6	2
δ HCH	24	6	2	6	2
CALBARIL	473	6	5	7	5
CARBOFURAN	409	6	1.5	10	1,5
PROPOXUR	650	6	0,75	2	650
MANEB	58800	6	30	4	30
ATRAZIN	21	6	6	4	6

- VII OTROS COMPUESTOS

HEPTANO	10	2	-	-	10
OCTANO	7,2	-	-	-	7,2
CICLOHEXANO	770	4	-	-	770
BUTILBENZYLFTALATO	754	6	60	5	60
DI(2-ETHYLHEXYL) FTALATO	8890	6	60	5	60
PIRIDINA	3,5	4	150	2	3,5
ESTIRENO	102	6	-	-	102
TETRAHIDROFURANO	1.2	4	-	-	1.2

ESQUEMA DE PROCEDIMIENTO OPTIMIZADO PARA EL DIAGNOSTICO





ITSEMAP AMBIENTAL

ITSEMAP SEGURIDAD E HIGIENE AMBIENTAL, S. A.

DIRECCION Y PROYECTOS:

C/ Echegaray, 25 - 2.ª Planta.
28014 MADRID - ESPAÑA
Tel.: (91) 581 53 40
Telefax: (91) 369 03 02

LABORATORIO:

Ctra. Nacional I - km. 32.500
28750 SAN AGUSTIN DE GUADALIX (MADRID) - ESPAÑA
Tel.: (91) 844 71 10
Fax: (91) 844 72 04

DELEGACION NORTE:

C/ Garcilaso de la Vega, 2
39300 TORRELAVEGA (CANTABRIA) - ESPAÑA
Tel. (942) 80 34 88

**JORNADAS DE CONTAMINACION
Y DEPURACION DE SUELOS**

**CASOS PRACTICOS DE ESTUDIOS
DE SUELOS CONTAMINADOS**

David Abascal Sagredo

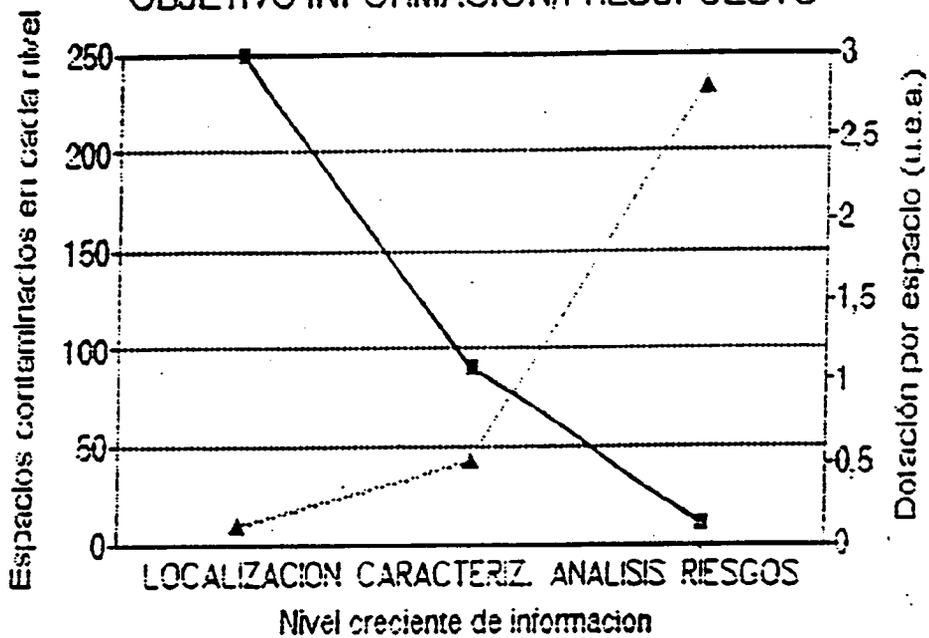
Marzo, 1993

CASOS PRACTICOS DE ESTUDIOS DE SUELOS CONTAMINADOS

1. Localización, caracterización, análisis de riesgos y plan de restauración de suelos contaminados por residuos industriales en el ámbito de una comunidad autónoma.
2. Diagnóstico ambiental de suelos en una instalación industrial.

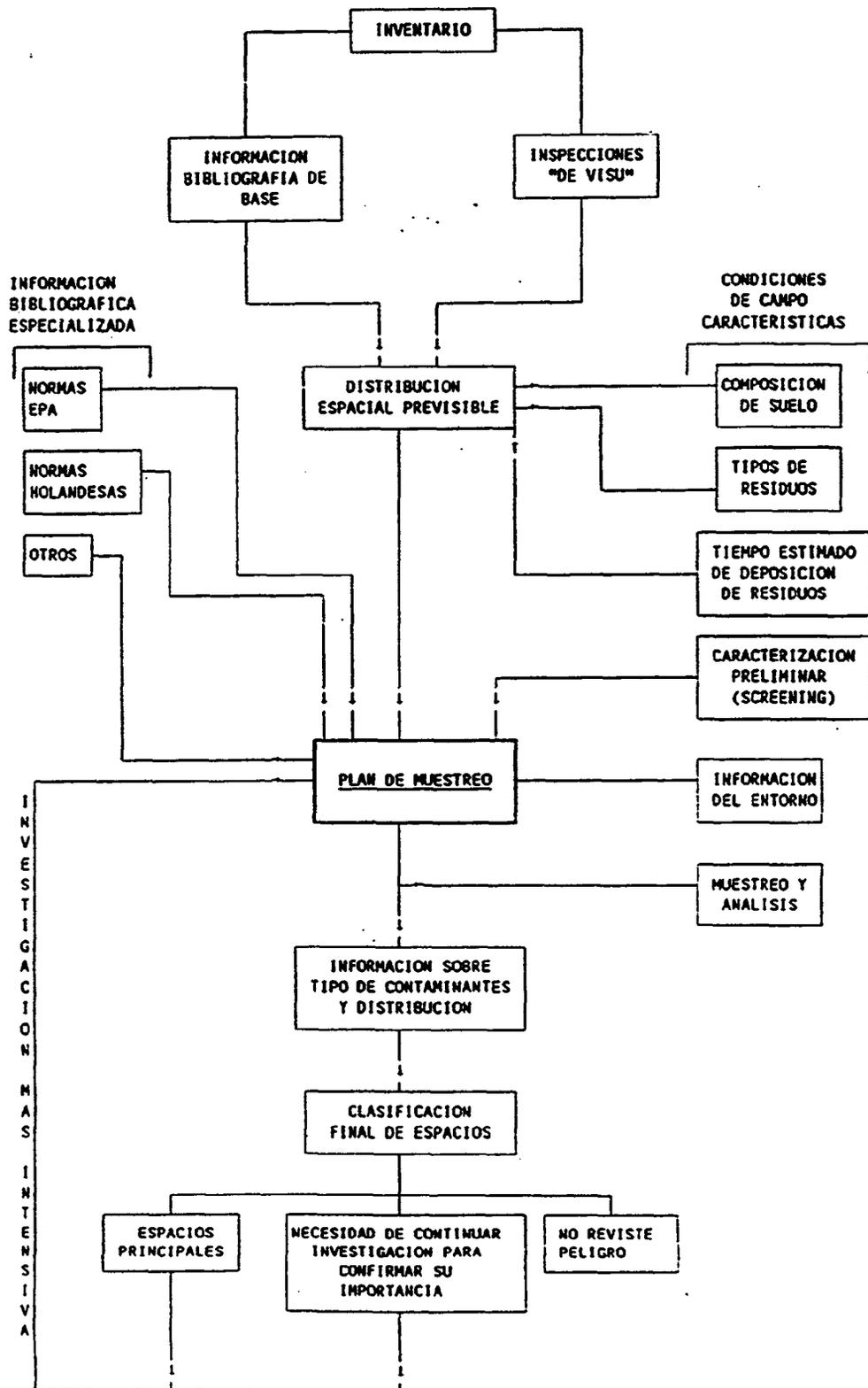
INVENTARIO ESPACIOS CONTAMINADOS

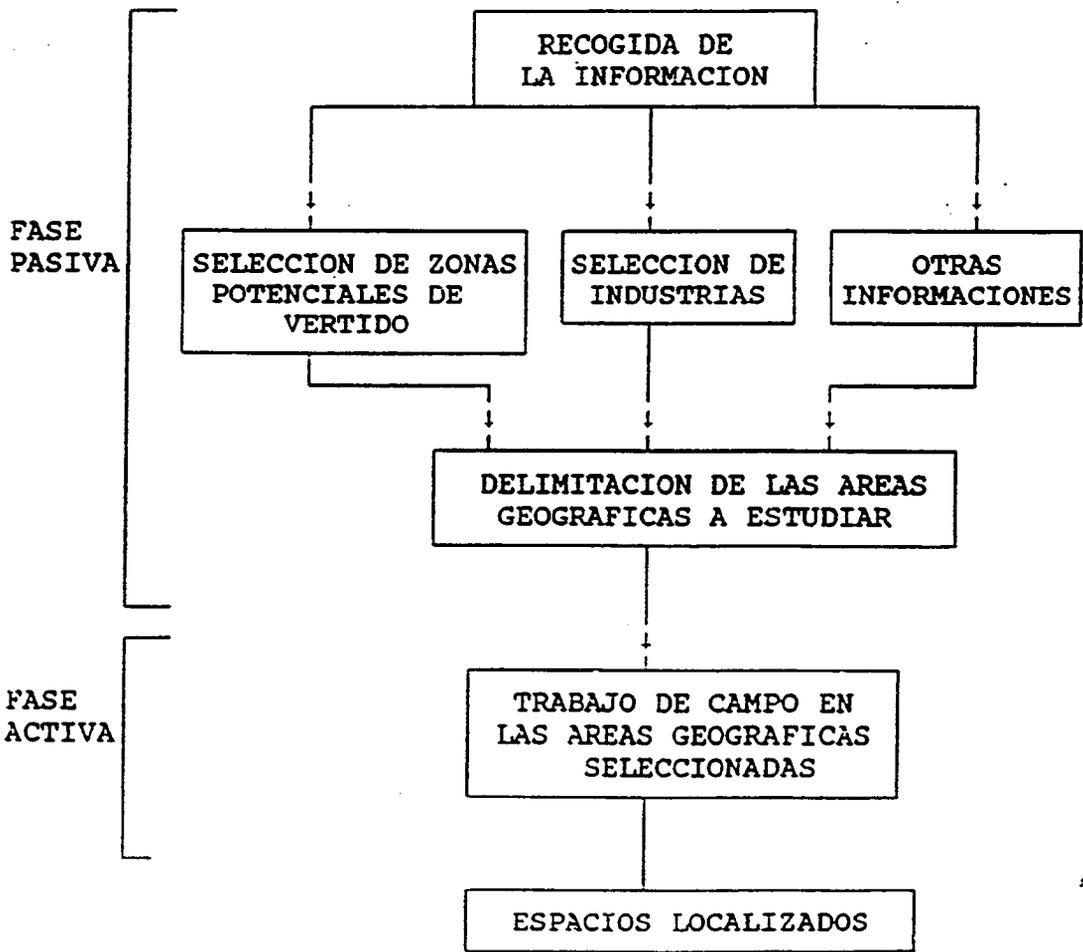
OBJETIVO INFORMACION/PRESUPUESTO



—■— Espacios por nivel -▲- Presupuesto/espacio

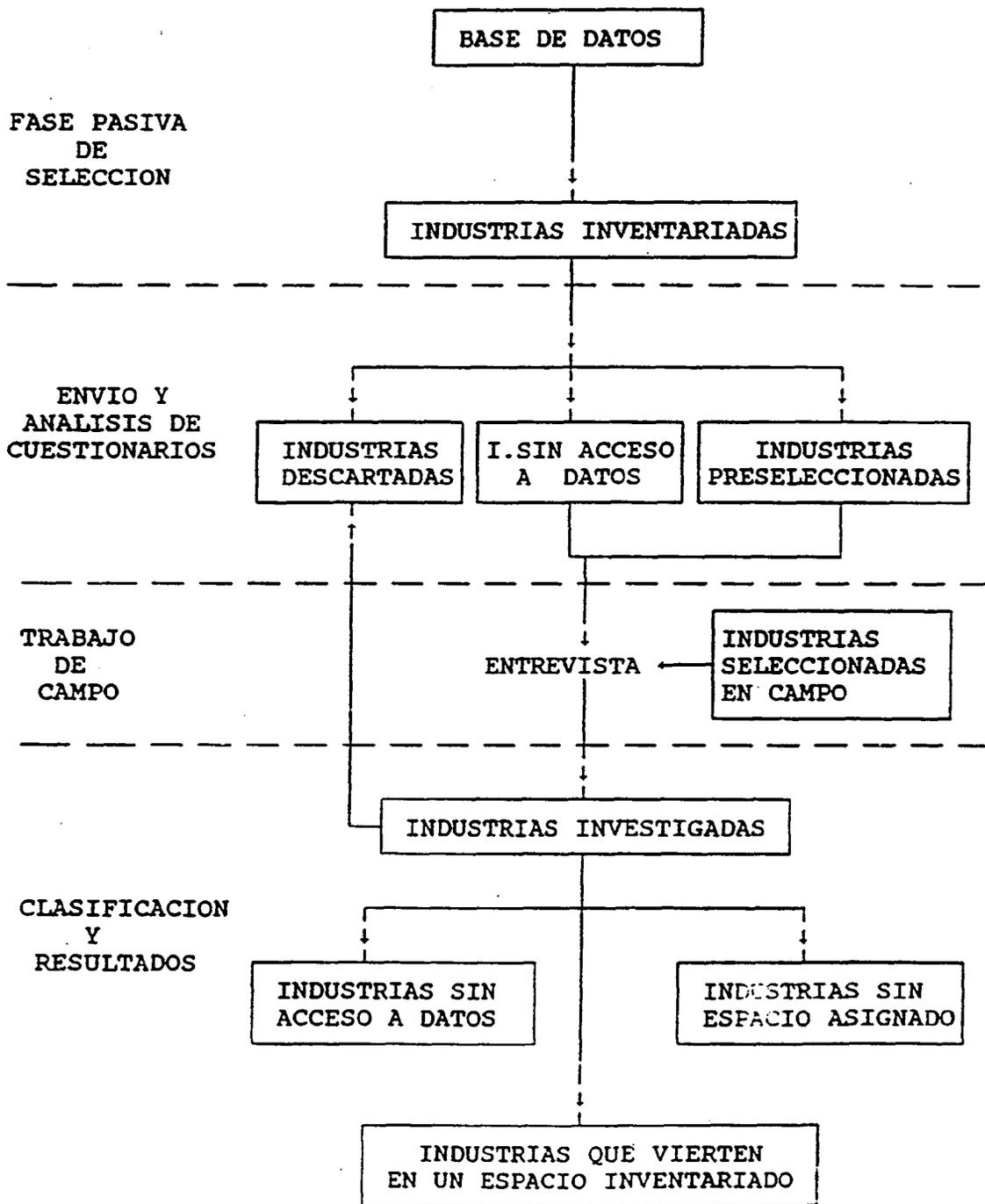






Metodología de la localización





Metodología de la selección de industrias

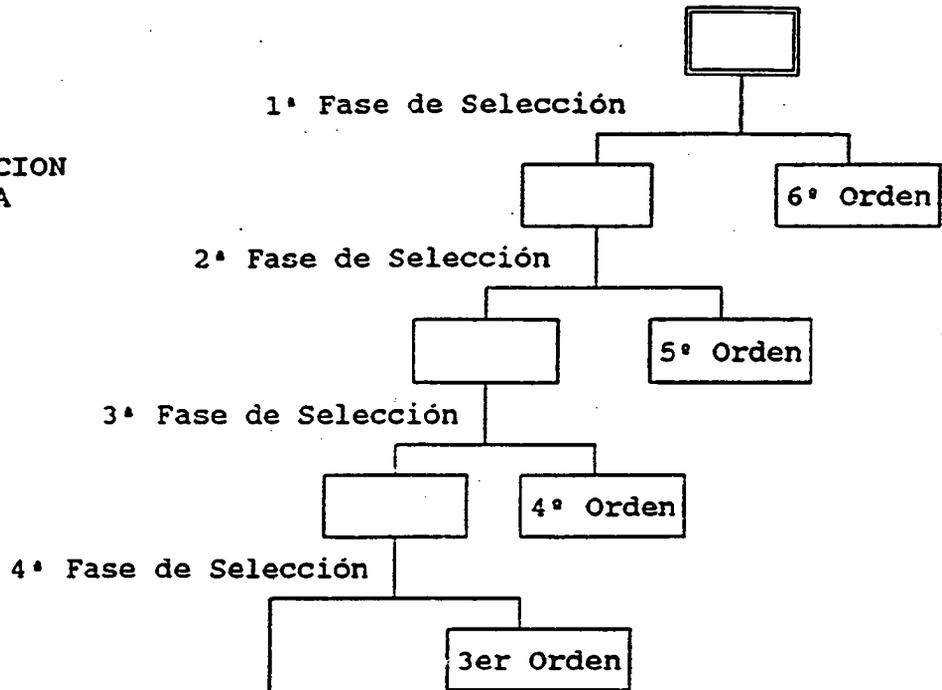


ZONAS POTENCIALMENTE RECEPTORAS DE RESIDUOS

- BARRANCOS Y BARRANQUERAS.
- RIBERAS DE RÍOS Y ARROYOS.
- MARGENES DE CARRETERAS Y CAMINOS.
- CARRETERAS ABANDONADAS.
- PARCELAS DE POLÍGONOS INDUSTRIALES.
- INSTALACIONES INDUSTRIALES ABANDONADAS.
- ZONAS APARTADAS PERO CON BUENA ACCESIBILIDAD.
- EXPLOTACIONES MINERAS ABANDONADAS.

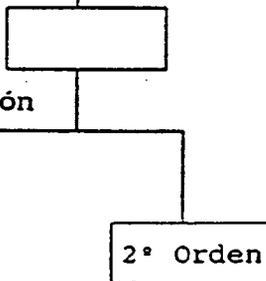


JERARQUIZACION
PREVIA



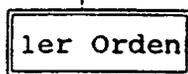
CARACTERIZACION
INICIAL

5ª Fase de Selección



CARACTERIZACION
DETALLADA

1er Orden



Clasificación de los espacios inventariados



CRITERIOS UTILIZADOS EN LA JERARQUIZACION PREVIA DE LOS ESPACIOS

- . Presencia de residuos industriales (excluidos los asimilables a urbanos e inertes)
- . Características previsibles de los residuos
- . Superficie ocupada por los residuos
- . Volumen estimado de residuos
- . Acondicionamiento o gestión de los residuos
- . Distancia a factores ambientales o actividades valiosas o sensibles
- . Geología e hidrogeología
- . Relieve
- . Denuncias de afectados



INDICE

I. INTRODUCCION

II. ESTUDIO DEL MEDIO

1. Encuadre Territorial
2. Geología y Geomorfología
3. Clima
4. Edafología
5. Hidrología e Hidrogeología
6. Usos del Suelo
7. Usos del Agua
8. Características del Espacio

III. CARACTERIZACION DEL ESPACIO

1. Selección de los Puntos de Muestreo
2. Caracterización Analítica

IV. ESTIMACION DE RIESGOS

V. CONCLUSIONES

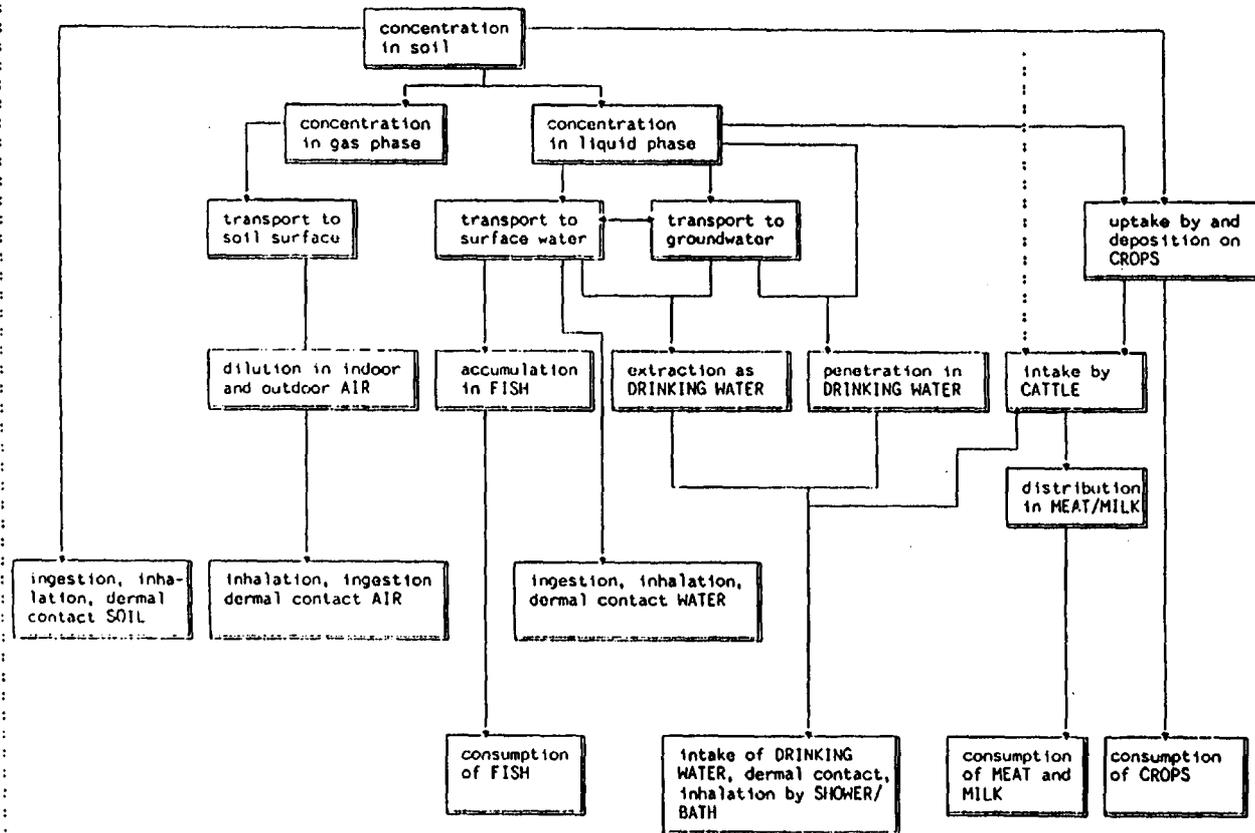


distribution over soil phases

transfer-processes

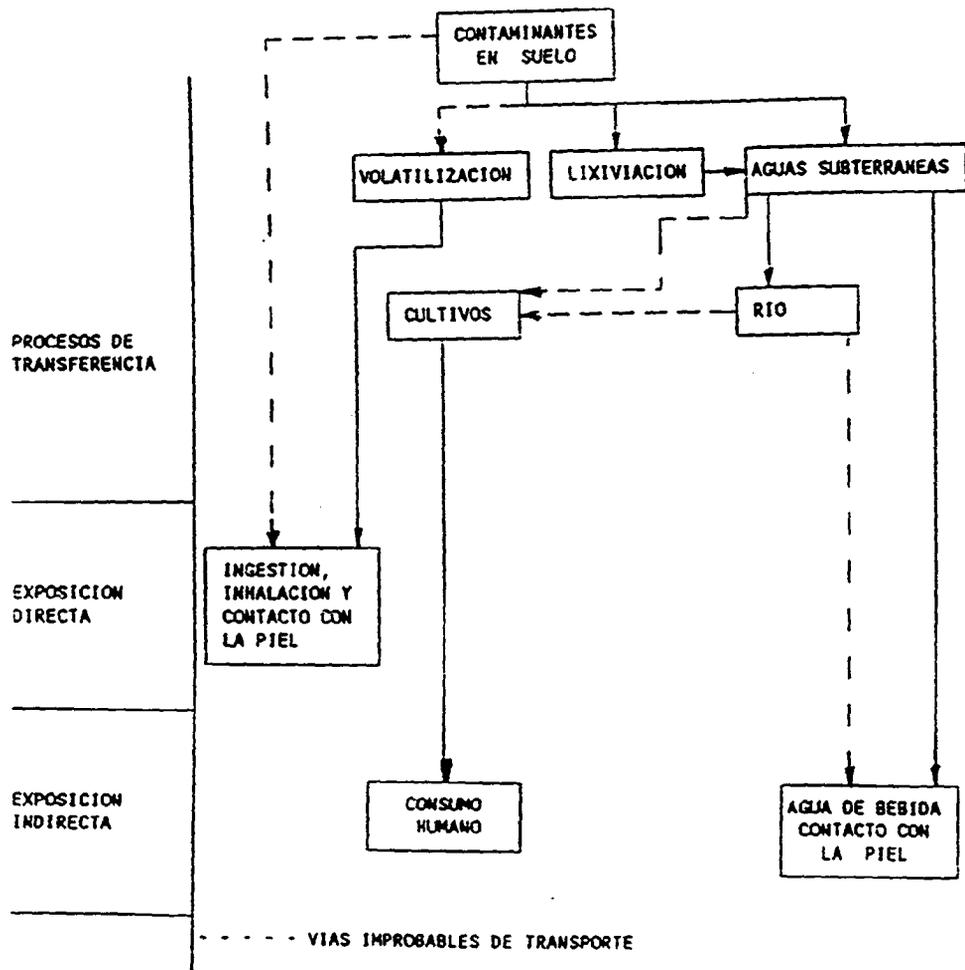
direct exposure

indirect exposure



General model for exposure to soil and water pollution
(Source: van den Berg, 1991)





Rutas de exposición en un espacio concreto



DIAGNOSTICO AMBIENTAL DE SUELOS EN UNA INSTALACION INDUSTRIAL

1. ESTUDIO PREVIO DE LA SITUACION
 - . Características del medio físico
 - . Características de la actividad
 - . Definición de áreas de interés

2. DISEÑO DEL PLAN DE MUESTREO

3. TOMA DE MUESTRAS
 - . Metodología de la toma de muestras
 - . Suelos
 - . Aguas superficiales y subterráneas

4. CARACTERIZACION ANALITICA
 - . Parámetros analizados
 - . Técnicas analíticas
 - . Resultados analíticos

5. VALORACION DE LA CONTAMINACION
 - . Comparación con los estándares holandeses
 - . Distribución espacial de la contaminación
 - . Riesgos existentes

6. RECOMENDACIONES
 - . Necesidad o no de la restauración
 - . Esbozo del plan de restauración



Legislación en materia de contaminación de suelos

Helena de Lizaur

PROTECCION LEGAL DE SUELOS CONTAMINADOS

I. INTRODUCCION-

II. SISTEMAS JURIDICOS OCCIDENTALES:

- 1) Romano-germánico.
- 2) Anglosajón.

III. TIPOS DE RESPONSABILIDAD:

- 1) Subjetiva y Objetiva.
- 2) Penal, Civil, Administrativa.

IV. NORMATIVA COMUNITARIA APLICABLE-

V. DERECHO COMPARADO-

A) HOLANDA:

- 1) Organización Administrativa:
 - a nivel estatal .
 - a nivel regional.
- 2) Marco Legal.
- 3) Responsabilidad.
- 4) Información pública.

B) E.E.U.U.:

- 1) Organización Administrativa. EPA.
- 2) Marco Legal.
- 3) Responsabilidad.

VI. SITUACION ESPAÑOLA-

- 1) Organización Administrativa.
- 2) Marco Legal aplicable.
- 3) Información pública.
- 4) Responsabilidad : Penal, Administrativa y Civil.
- 5) Actuaciones de Emergencia.

.

RELACION DE NORMATIVA APLICABLE

-- Normativa CEE:

- Directiva 75/442 sobre residuos (DOL 194 de 25/7/75)
Modificada por la Directiva 91.
- Directiva 78/319 sobre residuos tóxicos y peligrosos
(DOL 84 de 31/3/78).
- Directiva 84/631 sobre seguimiento y control en la Comunidad de los traslados transfronterizos de residuos peligrosos (DOL 326 de 13/12/84).
Modificada por :
 - D.84/469 (DOL 272 de 12/10/85)
 - D.86/279 (DOL 181 de 4/7/86)
 - D.87/112 (DOL 48 de 17/2/87)
- Resolución 89/9 sobre traslados transfronterizos de residuos peligrosos a países terceros (DOC de 9/12/89).
- Decisión 90/170 sobre aceptación por la CEE de una decisión-recomendación de la OCDE sobre control de movimientos transfronterizos de residuos peligrosos (DOL 92 de 7/4/90).
- Directiva 75/430 sobre gestión de aceites usados de 16/6/75
Modificada por la D. 87/101 (DOL 42 de 12/2/87).
- Directiva 76/403 sobre gestión de los policlorobifenilos y policloroterfenilos de 6/4/75.
- Directiva 76/464 sobre contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas vertidas en el medio acuático de la CEE, de 4/5/76.
- Directiva 80/68 sobre protección de aguas subterráneas contra la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas, de 17/12/79.
- Directiva 86/278 sobre protección del M.A. y, en particular de los suelos, en la utilización de lodos de depuradora en Agricultura , de 12/6/86.
- Directiva 85/337 sobre evaluación de impactos ambientales de ciertas obras públicas y privadas, de 27/ 6/85.
- Reglamento 2242/87 sobre acciones comunitarias para el M.A., de 23/7/87.
- Reglamento 1210/90 por el que se crea la Agencia Europea de M.A. y la Red Europea de Información y Observación sobre el M.A. (DOL 120 de 11/5/90).
- Directiva 90/313 sobre libertad de acceso a la información en materia de M.A. (DOL 158 de 23/6/90).

--Normativa española:

-De ámbito administrativo:

- Ley 20/1986, de 14 de mayo, básica de residuos tóxicos y peligrosos. (BOE de 20-5-86).
 - Real Decreto 833/1988, de 20 de julio, por el que se aprueba
 - Orden de 28 de febrero de 1989, por la que se regula la gestión de aceites usados. (BOE de 8-3-89)
 - Orden de 13 de junio de 1990 por la que se modifica el apartado décimosexto, 2, y el Anexo II de la Orden de 28 de febrero de 1989 por la que se regula la gestión de aceites usados.
 - Orden de 14 de abril de 1989, sobre gestión de los policlorobifenilos y policloroterfenilos. (BOE de 24-4-89).
 - Orden de 18 de julio de 1989, para la prevención de la contaminación producida por los residuos procedentes de la industria del dióxido de titanio. (BOE de 11-8-89).
-

- Orden de 13 de octubre de 1989, por la que se determinan los métodos de caracterización de los residuos tóxicos y peligrosos. (BOE de 10-11-89).

- Real Decreto 937/1989, de 21 de julio, por el que se regula la concesión de ayudas del Plan Nacional de Residuos Industriales. (BOE de 18-7-89).

- Orden de 13 de junio de 1990, por la que se regula la concesión de las subvenciones previstas en el Plan Nacional de Residuos Industriales para las actividades de reutilización de aceites usados.

-De ámbito penal:

- art. 347 bis del CP, sobre delito ecológico.
- art. 348 bis del CP, sobre fabricación, manipulación, transporte o tenencia de explosivos o sustancias peligrosas para la salud.

-De ámbito civil:

- arts. 590 y 1908 del CC, sobre ciertas actividades que tienen relación con la producción o gestión de este tipo de residuos.

**AUTOCORRELACION ESPACIAL Y CRITERIOS DE
RECONOCIMIENTO DE ANOMALIAS**

Luis Felipe Mazadiego Martínez

1. INTRODUCCION

Las campañas geoquímicas de prospección o de reconocimiento de niveles de contaminación tienen, entre otros objetivos, los de detectar sustancias o condiciones ambientales que sirvan de guía para la localización de acumulaciones minerales o de focos de contaminación. Si bien es cierto que en la observación de estos fenómenos naturales "anómalos" (de ahí el término "anomalías" con que se conocen) han entrado, en un pasado no tan lejano, argumentos intuitivos, hoy en día, el reconocimiento de los mismos ha adquirido rango científico, complementándose, en su detección e interpretación, disciplinas tan dispares, al menos en esencia, como pueden ser la propia geoquímica, la estadística o la química experimental. En consecuencia, el concepto básico de toda campaña geoquímica se apoya, de manera indisoluble, en el significado que se dé a las "anomalías geoquímicas". Por tanto, bueno será detenerse de manera somera en explicar los términos que las definen y caracterizan.

2. ANOMALIAS GEOQUIMICAS. CRITERIOS DE RECONOCIMIENTO.

Tal como puede leerse en el libro de Govett, "Rock Geochemistry in Mineral Exploration" , *" la composición de la corteza terrestre puede ser contemplada como un reflejo de las condiciones de equilibrio reinantes en el momento de la formación de los materiales, modificadas, posteriormente, por la tendencia a alcanzar el nuevo equilibrio impuesto por las condiciones presentes en cada lugar y tiempo"*.

Así, por ejemplo, la concentración de millones de toneladas de azufre va acompañada por una seria alteración del equilibrio geológico, que se traducirá en la aparición de anomalías físicas y químicas en los alrededores.

Evidentemente, no tendría ningún sentido hablar de concentraciones o condiciones anómalas si éstas no se comparan con un valor que quede definido como estándar o "normal". Aparece aquí una de las consideraciones fundamentales en la descripción teórica de las anomalías: su naturaleza relativa, esto es, referida a una magnitud tipificada como base y a la que se denomina "background" o "valor de fondo regional".

El "background" es, pues, un término que, de una manera convencional, se refiere a la abundancia que de un determinado elemento o asociación de elementos tiene un área. Esta abundancia suele expresarse en porcentajes de concentración.

Es necesario puntualizar que aunque la anterior definición es correcta, normalmente, en el transcurso de las campañas geoquímicas, se observa que para cualquier elemento, o conjunto de elementos, el valor del "background" varía considerablemente en función del tipo de material en que se encuentre. Por ello, resulta más realista contemplar al "background" como un rango en vez de como un

valor absoluto. Esta última teoría la defienden geoquímicos como Tennant y White o Bölviken, para los que no se trata de una única concentración de valores "background", sino de una distribución de éstos y otra de valores anómalos. Según este criterio, si un valor o concentración tiene una probabilidad mayor de pertenecer a la "distribución de anomalías" que a la de "background", se aceptará que el lugar muestreado define una anomalía para el elemento investigado. Ellos mismos puntualizan que su interpretación no es del todo válida, puesto que, tal como aconteció en una campaña llevada a cabo en la zona central de Noruega, fueron ignorados valores anómalos de áreas con "backgrounds" notoriamente bajos. Esto fue debido a que, dentro del área investigada, había subáreas con poblaciones "background" y "anómalas" propias, diferentes entre sí.

En cualquier caso, e independientemente del criterio utilizado, parece sensato establecer, para saber cuando se está ante una anomalía, el "threshold" o valor superior del rango dentro del cual fluctúa un determinado "background" (Fig.1)

En 1976, en el "International Geological Congress", celebrado en la localidad australiana de Sydney, se consensuó la siguiente definición: "El threshold es un número real obtenido por cualquiera de las técnicas usadas por los geoquímicos para descubrir y reconocer muestras anómalas que sirvan como índice de la existencia de mineralizaciones".

Posteriormente, en el desarrollo de la edición de 1982 del Congreso antes citado, se aceptó que "si se deseara diferenciar datos anómalos de los no anómalos desde un punto de vista numérico, la barrera a considerar sería la dada por el threshold".

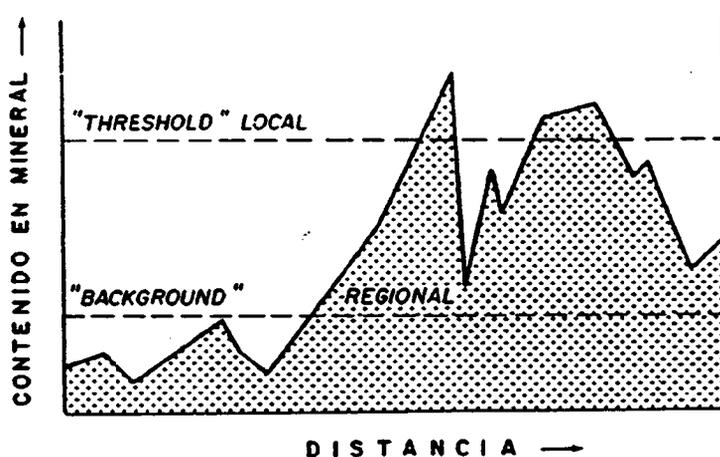


Figura 1. Ejemplo de Anomalía.

Queda como conclusión global que todas las concentraciones que se sitúen por encima, o por debajo, del "threshold" (que, a fin de cuentas, viene a ser el menor de los valores anómalos) son consideradas como anómalas.

Una vez revisados los conceptos de "background" y "threshold", conviene relacionar ambos términos con el de anomalía, pudiéndose afirmar que una anomalía viene definida como una discrepancia que refleja una alteración del equilibrio

geoquímico habitual ("*background*") con una magnitud superior a la definida por el "*threshold*" correspondiente, y cuya causa originaria es un fenómeno de mineralización.

Es importante recalcar que, en muchos casos, la anomalía varía en función de la técnica instrumental empleada. Un ejemplo elocuente es el que aparece recogido en el libro "*Analytical Methods in Geochemical Prospecting*"; en efecto, se habla de una campaña de sedimentos llevada a cabo en cierta región de Filipinas donde una corriente de agua drenaba un depósito diseminado de cobre. Si las muestras eran cribadas, la anomalía resultaba ser 4 veces el "*threshold*"; si no lo eran, llegaba a ser 32 veces el "*threshold*".

No sólo hay que tener presente, al enunciar una definición de anomalía, conceptos como los ya expresados (alteraciones, técnicas analíticas, métodos de muestreo), sino también el propio de la naturaleza del objetivo de la campaña, y, especialmente, de la escala de la misma.

Aunque los geoquímicos de los países de Europa del Este utilizan otra nomenclatura, **Solovov**, al hacer una revisión general de las técnicas de prospección geoquímica, propone una interesante aproximación a este tema. En efecto, una vez definido "*dominio geoquímico*" como un espacio geológico caracterizado por los valores C_x de los elementos químicos en función de las coordenadas y del tiempo:

$$C_x = f(x,y,z,t) > 0$$

propone que el estudio del "*dominio geoquímico*" consista en la medida de dichos contenidos en elementos químicos mediante la recogida de muestras, ya sea en puntos aislados o continuos.

Sin embargo, acepta la posibilidad de realizar una serie de simplificaciones. En primer lugar, si la toma de muestras se efectúa a lo largo de un perfil, por ejemplo el eje X, la influencia debida al eje Y puede obviarse.

Además, puede suponerse que la profundidad de muestreo es mantenida constante con el fin de minorar posibles errores a la hora de analizar y comparar resultados; en tal caso, al ser $Z = \text{cte.}$, tampoco interviene en la definición matemática del dominio geológico. Por último, dado que el tiempo invertido en el muestreo es muy inferior al tiempo geológico durante el cual se consolidó la mineralización estudiada, la variable T también es despreciable.

Queda, pues, que

$$C_x = f(x)$$

Según esta aproximación matemática, propone que serán valores anómalos aquéllos cuyo C_x correspondiente supere al promedio de la región sometida a estudio.

Otros científicos soviéticos emplean términos poco familiares en el mundo

occidental, tales como *"relación de anomalías"* (que viene a ser el equivalente a nuestro *"contraste"* o relación entre un valor anómalo y el *"background"*) o *"productividad lineal"* (definida como el producto de la anchura de la anomalía, expresada en metros, y el contenido medio de cada elemento, expresado en tanto por ciento).

En las campañas de prospección geoquímica, suelen ser 3 los criterios de reconocimiento de anomalías que se ponen en práctica, si bien son más las posibles alternativas existentes.

CRITERIO CONVENCIONAL

El *"criterio convencional"* es el más empleado, tanto por su sencillez como por la fiabilidad que se desprende de su interpretación, siendo numerosas las referencias bibliográficas que lo citan.

Para su correcta aplicación, es preciso realizar, antes de cualquier otra consideración, un estudio de la población de datos disponibles. Se trata de deducir a qué tipo de distribución teórica se ajustan. De este análisis exploratorio, cabe distinguir 2 opciones: a) *La población de datos se ajusta a una Distribución Normal;* y b) *La distribución de datos no se ajusta a una Distribución Normal.*

Caso de que se llegue a la primera de las dos opciones anteriores, se está en disposición de afrontar el *"criterio convencional"*; sin embargo, si ha sido la segunda opción la obtenida, será preciso llevar a cabo una transformación de las variables. En efecto, se han de transformar las variables -magnitudes numéricas de los datos- por medio de una función matemática (*logaritmo, raíz cuadrada, etc*) cuyo resultado sea una nueva población de datos -a la que podríamos denominar *"población de los datos transformados"*- que sí se ajuste a la Distribución Normal. Una vez llegado a este punto, se abordaría el criterio convencional. Por tanto, de lo expresado hasta ahora se puede concluir que *antes de ejecutar este criterio de reconocimiento de anomalías, es necesario asegurarse de que la población de datos se ajusta a una Distribución Normal.* Sin embargo, *"el que hace la ley, hace la trampa"*, como reza un popular dicho, y es que es desgraciadamente frecuente encontrarse con estudios que utilizan el criterio convencional de manera indiscriminada, sin antes verificar la condición de Normalidad exigida.

Habiéndose satisfecho la premisa de Normalidad, se pasa a la resolución del problema. Lo que se busca es algún tipo de *criterio o pauta, consistente tanto desde un punto de vista estadístico como geológico y geoquímico*, que facilite la identificación de poblaciones de datos anómalos y de datos *"background"*; en definitiva, se arda detrás del *"valor umbral"* o *"threshold"*.

Dado que los datos pertenecen a una Distribución Normal, lo más lógico es emplear los estadísticos caracterizadores de dicha distribución, esto es, la *media* y la *desviación típica*. La figura siguiente muestra, según el número de veces que se tome

la desviación típica, tanto sumando como restando, respecto del valor medio, el tanto por ciento de probabilidad de que los datos pertenezcan o no a la Distribución Normal.

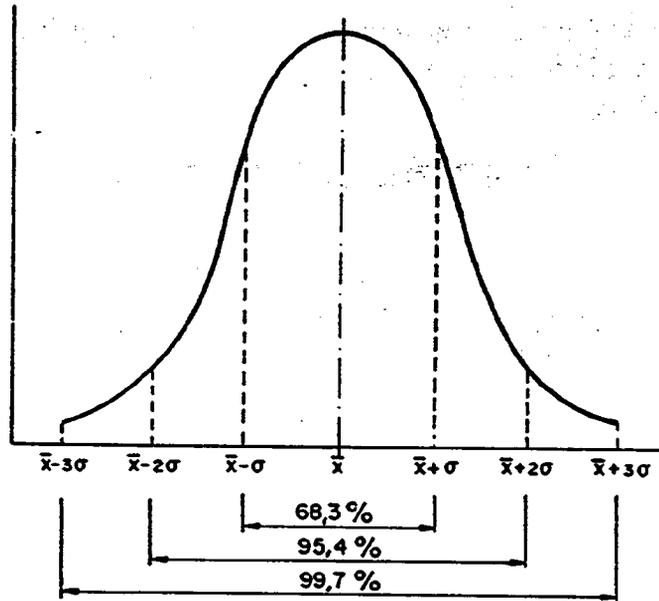


Figura 2. Criterio Convencional.

Se trata, entonces, de *decidir el número de veces que ha de sumarse, o sustraerse, la desviación típica de la media para definir el "threshold"*. En numerosas publicaciones, se decide que el "threshold" corresponde al valor resultante de sumar la media y dos veces la desviación típica, si bien esta afirmación hay que tomarla con cierta cautela y nada de dogmatismo, no porque sea falsa o errónea, sino porque esta elección acepta diversas interpretaciones, dependientes del tipo de problema que se esté resolviendo. Así, a modo de ejemplo, puede también aceptarse otra alternativa, basada asimismo en el "criterio convencional", según la cual se distinguen 4 grandes grupos o poblaciones (Fig. 3)

Cuando se hayan obtenido las poblaciones anómalas y de "fondo regional", se procede a su plasmación en un mapa de isovalores, al igual que se hace con cualquier otro criterio de reconocimiento de anomalías.

valores de las áreas correspondientes. así, para $t=1$, se escribe 0,34134, para $t=2$, el valor 0,47725, etc.

El resultado será una línea recta si la población de datos se ajusta a una Normal (Fig. 4).

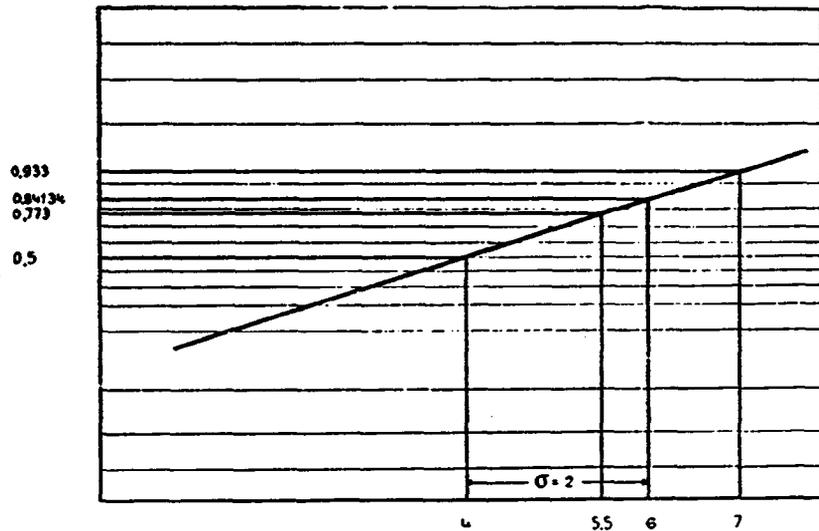


Figura 4. Gráfico Probabilístico. Dado que los datos se ajustan a una línea recta, se deduce que pertenecen a una población Normal.

En el caso de una línea recta, se pueden estimar con suma facilidad los estadísticos principales:

$$\bar{X} = P_{50}$$

$$S = \frac{(P_{16} - P_{84})}{2}$$

siendo P_n el logaritmo del valor correspondiente al n-sirno percentil.

La TABLA siguiente muestra las diferencias entre los valores estimados por este procedimiento y los calculados matemáticamente.

		Estimación Gráfica	Estimación Matemática
Logaritmos	X	1,545	1,534
	S	0,175	0,178
Antilogaritmos de	X	35,1	34,2
	X+S	52	51,6
	X-S	23,2	22,7

TABLA 1. Comparación de los estadísticos obtenidos matemáticamente y por medio de gráficos probabilísticos. (Sinclair, A.J. "Selections of thresholds in geochemical data using probability graphs". J. Geochem. Explor., 3. (1974)).

Si en dicha recta se observaran cambios bruscos de pendiente (tal y como sucede en el ejemplo de la *figura 5*) cabe aceptar la existencia de varias poblaciones de datos, cada una de ellas correspondiente a un tramo recto. Se tratará de evaluar si existe algún tipo de correspondencia entre cada población y el "fondo regional" o "el nivel de anomalía".

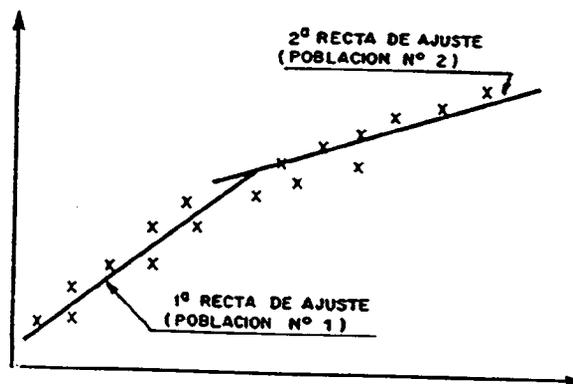


Figura 5. Anomalías Geoquímicas según los Gráficos Probabilísticos.

En la figura anterior aparecen resumidas las premisas de este criterio interpretativo. Tras observar que son varios los tramos de rectas, se deduce la existencia de una combinación de poblaciones (en realidad, el ajuste de todos los datos sería una curva, si bien, con vistas a su aplicación, conviene desglosarla según partes rectas). El problema se reduce a considerar los valores de cambio de pendiente como los correspondientes al "threshold". Así, en el ejemplo propuesto en la figura, son 2 las poblaciones, pudiéndose identificar la primera de ellas con la población del "fondo regional" y la segunda con los datos anómalos.

Este criterio, conocido familiarmente como *Recta de Henry* es aconsejable realizarlo en una primera aproximación al estudio de los datos. Al igual que se dijo al exponer el "criterio convencional", también requiere la Normalidad de la población.

Si los datos obtenidos no se ajustaran a una distribución normal, se someterían a una transformación matemática (logaritmo, raíz cuadrada, etc) con objeto de que esta nueva población sí asuma las hipótesis de normalidad.

CRITERIO DE LAS SUPERFICIES DE TENDENCIA

Una alternativa a los dos criterios anteriores es la basada en el "Análisis de Superficies de Tendencia". Una tendencia geológica es un cambio sistemático, normalmente a lo largo de una dirección, en el valor de una variable (concentración en plomo, número de cuentas en Emanometría, valor del pH, porosidad de una arenisca, etc.).

Su verificación práctica exige el tratamiento de los datos, a los que no se les pide, al contrario que los dos criterios antes expuestos, pertenecer a una Distribución Normal, por medio del llamado *Análisis de Regresión Múltiple*. Bien puede decirse entonces que ambos términos -Análisis de Superficies de Tendencia y Análisis de Regresión Múltiple- responden a una misma realidad.

Básicamente, consiste en ajustar una superficie -cuyo grado puede variarse a voluntad, de tal suerte que a medida que sea mayor, mejores serán los resultados-, que, para exponente unidad, responde a una ecuación como la siguiente:

$$Z=a+bX+cY$$

donde a, b y c representan los coeficientes de la ecuación, Z es el valor de la variable que ha sido controlada durante la campaña de prospección (valor del pH, por ejemplo), y X e Y son las coordenadas geográficas donde fueron registrados los valores.

De esta manera, se consigue expresar la población de datos de una forma

gráfica, pues los valores Z quedan dados en función de la posición espacial pudiéndose interpolar los valores de Z en lugares donde no se llevó a cabo registro alguno.

El resultado de todo ello es una superficie $Z=f(X,Y)$, que corresponde al "fondo regional". Aquellos registros que no se ajusten a esta superficie (ya sea porque son superiores o inferiores al que les atribuye dicha función Z) serán tomados como pertenecientes a la población de datos anómalos (Fig. 6).

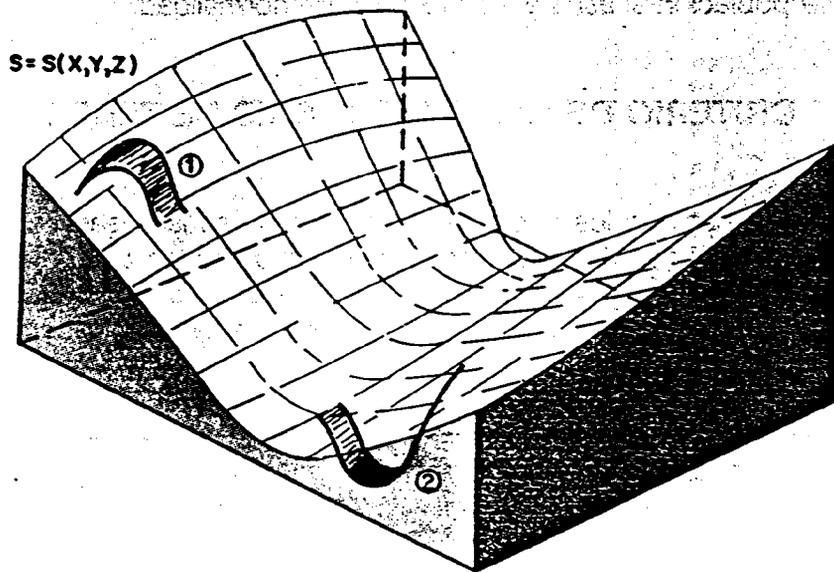


Figura 6. Resultado de un Análisis de Superficies de Tendencia.

Una cuarta vía para reconocer e interpretar anomalías se fundamenta en conceptos geoestadísticos como el variograma, el análisis krigéante, el krigéage ordinario o el krigéage disyuntivo puntual.

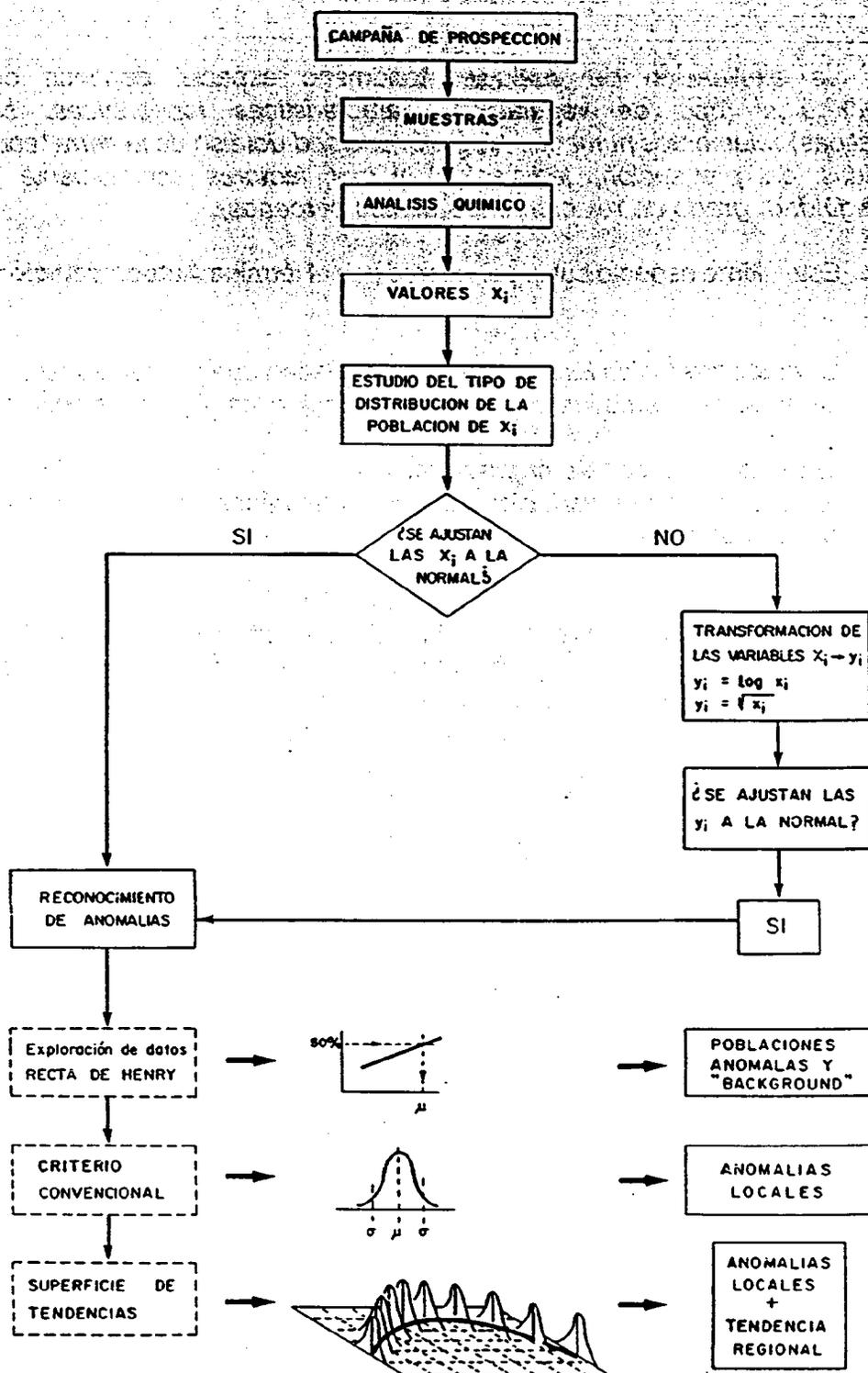


Figura 7 Organigrama de los métodos estadísticos de reconocimiento de anomalías geoquímicas.

2. AUTOCORRELACION ESPACIAL

La explicación de cualquier fenómeno espacial depende de factores estructurales (tipo de vegetación, características topográficas, condiciones climáticas), elementos humanos (tipo e intensidad del uso de la tierra, accesibilidad, medidas de prevención, legislación) y por factores estrictamente espaciales (contigüidad, grado de relación entre puntos cercanos).

Este último aspecto suele conocerse con el término **Autocorrelación Espacial**.

La **Autocorrelación Espacial** es una propiedad que poseen aquellos datos que, una vez han sido plasmados en un mapa, cumplen las siguientes condiciones:

- a) exhiben un modelo organizado.
- b) se aprecia una variación espacial sistemática de los valores a lo largo y ancho del mapa.

Es importante subrayar que en la definición anterior se habla de "valores" y no de "posiciones" ocupadas por los puntos, esto es, lo que realmente importa al abordar este estudio es, ciéndonos, por ejemplo, al método de Emanometría, el número de cuentas correspondientes a cada punto. Este matiz es decisivo toda vez que lo que se quiere encontrar es algún tipo de conexión o vínculo- más técnicamente diríamos "autocorrelación"- entre los valores registrados. De esta manera se estará en condiciones de localizar, caso de haberlas, agrupamientos de valores similares, que pudieran sugerir la existencia de algún tipo de condicionante natural (foco de contaminación, filón, etc).

En cierto modo, el protocolo teórico recuerda a la Geoestadística, dado que en ambos casos, las variables se suponen como resultado de un proceso no aleatorio, sino sujeto a una dependencia con su posición y con la de aquellos puntos que se asuman "cercaños" o "vecinos".

En cuanto a la autocorrelación es posible hablar de **autocorrelaciones positivas** (existencia de relaciones en el sentido de "atracción"), **negativa** o **nula**.

Para averiguar si un conjunto de puntos están autocorrelados es preciso calcular unos estadísticos (*Producto Cruzado, Cuentas Conjuntas e Índice de Moran*), que vienen definidos a partir de los valores z_i (concentraciones, etc), las coordenadas x_i e y_i , el número n de puntos y los estadísticos $S_0, S_1, S_2, T_0, T_1, T_2$, dependientes, a su vez, de la "Matriz de Proximidad Espacial" W_{ij} .

3. CRITERIOS DE VECINDAD ENTRE LOS DATOS

En la aplicación de los estadísticos que estiman si existe o no autocorrelación entre los n puntos distribuidos en un plano es importante definir el tipo de distancia:

Son muchas las posibles alternativas que pueden escogerse. De entre todas ellas, se han seleccionado las que conjugan sencillez de cálculo y robustez.

Ahora bien, es importante matizar que el término "distancia" no se va a emplear como "simple medida de la separación espacial entre los puntos", sino que va a servir de antesala para la determinación de un nuevo parámetro: la *Matriz de Proximidad* W_i .

Esto último significa que lo que realmente interesa es la obtención de W_i , toda vez que aparece incorporada en las expresiones de la mayor parte de los estadísticos de autocorrelación. Sin más preámbulos pasemos a estudiar los criterios de distancia que han sido elegidos.

3.1. CRITERIOS BASADOS EN LOS MOVIMIENTOS DEL AJEDREZ

3.1.1. CRITERIO DE LA TORRE

Se basa en los movimientos de la pieza de la Torre ("arriba-abajo", "derecha-izquierda"). Para su aplicación se requiere que el área que esté siendo estudiada se encuentre dividida en celdas, preferentemente cuadradas. Como ya se dijo en otra parte de este texto, son numerosas las ocasiones en que una extensión, traducida en un mapa, se divide en celdas, mallas o cuadrículas de dimensiones arbitrarias y apropiadas a cada caso. De esta manera, se facilita el estudio del grado de uniformidad en la distribución de puntos.

El *Criterio de la Torre*, al igual que los otros dos criterios fundamentados en los movimientos del juego del ajedrez, interpreta la proximidad geográfica entre cada dos puntos según un código binario:

$W_i = 1$ si se aceptan como "vecinos".

$W_i = 0$ si no se asume tal propiedad.

Para comprender en su totalidad la filosofía de este criterio, bueno será atender a la figura adjunta.

Se considera una cierta extensión que ha sido dividida en celdas cuadradas. En cada una de estas celdas, existen puntos x_i , que se asimilan con las estaciones de muestreo.

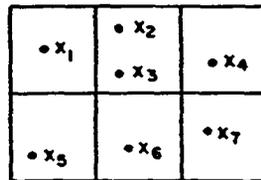


Figura 8. Ejemplo de red de muestreo.

Si se quiere calcular la *Matriz de Proximidad* W_{ij} habrá de compararse cada punto x_i con todos los demás, de tal manera que, según el Criterio de la Torre:

a) El punto x_i , no se considera próximo o vecino a sí mismo. Entonces, todos los términos de la diagonal principal de W_{ij} serán nulos:

$$W_{ii} = 0$$

b) El punto x_i , se considera que es vecino a los x_2 y x_3 de la celda contigua en dirección horizontal a la suya, y también al punto x_5 , perteneciente a la celda contigua en dirección vertical a la de x_1 :

$$W_{12} = W_{13} = W_{15} = 1$$

c) El punto x_i , no es vecino, según este criterio, de ninguno de los demás puntos.

d) Caso de haber más de un punto en una misma celda, se considera que dichos puntos son vecinos. En el ejemplo propuesto:

$$W_{23} = 1$$

e) La matriz W_{ij} es simétrica respecto de la diagonal principal:

$$W_{ij} = W_{ji}$$

De la obtención de la Matriz de Proximidad se deriva el conocimiento de los estadísticos S_{α} , S_{γ} , S_{β} , T_{α} , T_{γ} , T_{β} , cuyo cálculo es obligado en la posterior determinación de los estadísticos de Autocorrelación Espacial.

Para el Criterio de la Torre:

$$S_0 = 2(2rc - r - c)$$

$$S_1 = 2 S_0$$

$$S_2 = 8(8rc - 7r - 7c + 4)$$

donde r ("row") es el número de filas y c ("column") de columnas de que consta el mallado.

3.1.2. CRITERIO DEL ALFIL

Define si 2 puntos son vecinos o no a partir del movimiento del Alfil (en diagonal), restringido, como en el caso anterior, a celdas contiguas.

También requiere de un plano clasificado según celdas rectangulares o cuadradas.

Considerando la *figura 9*, puede deducirse que este criterio asume que:

a) El punto x_1 es vecino del x_6 situado en la celda contigua en dirección diagonal a la de x_1 .

$$W_{16} = 1$$

b) Los demás puntos no son contiguos de x_1 , luego los valores W_{ij} son nulos.

c) Los puntos pertenecientes a una misma celda son contiguos.

d) La matriz W es simétrica respecto de la diagonal principal.

Los estadísticos S_0 , S_1 , S_2 relativos a este criterio son:

$$S_0 = 4(r-1)(c-1)$$

$$S_1 = 2 S_0$$

$$S_2 = 16(2r-3)(2c-3)$$

3.1.3. CRITERIO DE LA REINA

Determina si dos puntos son vecinos según los movimientos del Rey, si bien su nombre se refiere al de la Reina. Recordando la *figura 9*, el Criterio de la Reina conduce a las siguientes conclusiones:

a) El punto x_1 es vecino de los puntos x_2 , x_3 , x_5 y x_6 :

$$W_{12} = W_{13} = W_{15} = W_{16} = 1$$

Esto se traduce en el hecho de que este criterio afirma que un punto x_1 es vecino de todos aquéllos que, pertenecientes a celdas contiguas, suponen un desplazamiento horizontal (puntos x_2 y x_3), vertical (x_5) y diagonal (x_6).

En realidad, este criterio supone la aplicación conjunta de los criterios de la Torre y del Alfil.

b) Las demás comparaciones del punto x_1 son tales que:

$$W_{1j} = 0 \quad \forall j \neq 2, 3, 5, 6$$

por no pertenecer a celdas contiguas.

c) La matriz W es simétrica respecto de la diagonal principal.

d) Los puntos localizados en una misma celda se consideran vecinos.

Para el Criterio de la Reina, han de emplearse los siguientes estadísticos:

$$S_0 = 2(4rc - 3r - 3c + 2)$$

$$S_1 = 2 S_0$$

$$S_2 = 8 (32rc - 39r - 39c + 4c)$$

3.2. CRITERIO DE LA DISTANCIA EUCLIDEA

En no pocos métodos de interpolación, se asume este criterio como uno de los más exactos, por ejemplo, con vistas al trazado automático de los mapas de isovalores. Para su aplicación, es indiferente que el área se encuentre dividida en áreas o no.

Sea una cierta distribución de puntos en el plano (Fig. 10).

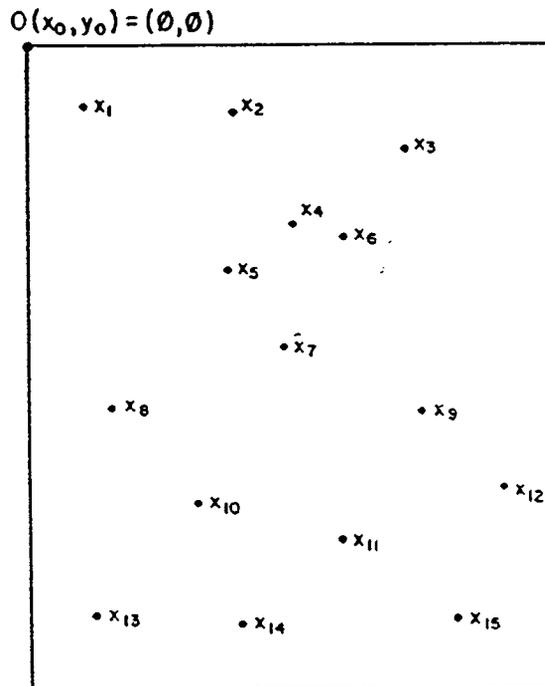


Figura 10. Distribución de puntos en el plano

El protocolo a seguir se basa en las siguientes premisas:

a) Supongamos que se quieren localizar los puntos que son contiguos del punto x_4 .

Con centro en este punto x_4 , se dibuja un círculo imaginario de radio R . Este radio es absolutamente subjetivo, no estando sujeto a valores generales y extrapolables a cualquier distribución de puntos.

Puede decirse que R depende del tipo de estudio que se esté llevando a cabo, y que, en cierta medida, es función de las dimensiones de las anomalías que, para campañas similares, sugiera la bibliografía.

$$R = F(\text{Dimensión de la Anomalía})$$

Esta afirmación es lógica incluso intuitivamente, ya que una anomalía estandar de dimensión d , interpretada desde la perspectiva de "vecindad entre puntos", marca que "existe autocorrelación, dentro del área perteneciente a ella, entre los puntos que están dentro de un intervalo de longitud d ".

Si bien en la mayoría de los casos, las anomalías no tienen geometría

circular (las dimensiones d y d' según las dos direcciones principales no tienen por qué ser iguales), se asume, por comodidad, su asimilación a círculos de radio la mayor de las dimensiones.

Evidentemente una mayor exactitud se lograría caso de sustituir los círculos por elipses.

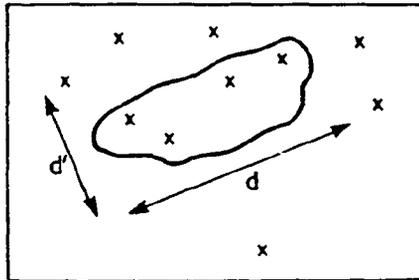


Figura 11. Anomalía de forma irregular.

b) Definido el círculo de radio R y centro x_4 (esto se debe repetir para todos y cada uno de los círculos de igual radio R y centros cada punto x_i del plano) (Fig. 12), se procede a determinar las distancias Euclídeas entre todas las parejas de puntos a partir de la siguiente expresión:

$$D_{ij} = [(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2]^{1/2}$$

donde x e y representan a las abcisa y ordenada de cada punto.

Haber introducido las coordenadas de cada punto exige la definición previa de un origen de coordenadas. En la figura 12 se ha tomado el vértice superior izquierdo del área rectangular que está siendo estudiada, si bien pudiera haberse elegido cualquier otra posición, incluso interior al rectángulo.

Las unidades también admiten diversas alternativas: desde coordenadas UTM, kilómetros, etc. Asimismo, caso de haberse utilizado una escala de fácil manejo, pudiera llegar a interesar que las unidades sean las correspondientes al dibujo (cm, mm).

La única condición a satisfacer es que las coordenadas (x, y) y el radio

R del círculo han de venir expresadas en las mismas unidades, con objeto de que puedan ser comparables.

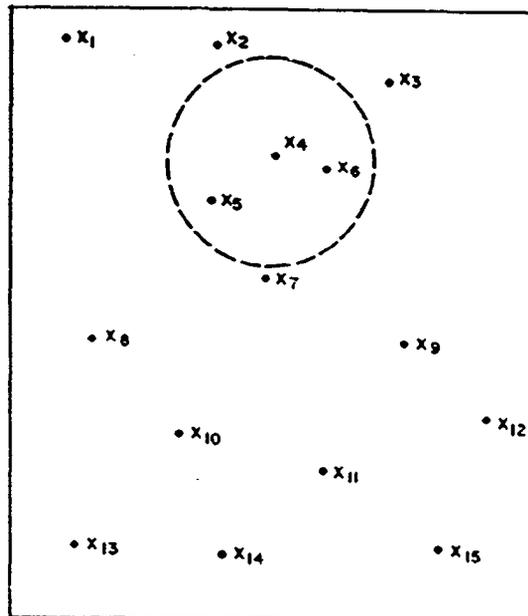


Figura 12. Aplicación del Criterio de la Distancia Euclídea

c) Habiéndose definido R y las distintas distancias Euclídeas D_{ij} , se dice que:

$$D_{ij} \leq R$$

en tal caso $W_{ij} = 1$

En la figura anterior, esto acontece con x_5 y x_6 respecto de x_4 (centro del círculo).

d) Si $D_{ij} > R$, entonces, los puntos x_i y x_j no son vecinos:

$$W_{ij} = 0$$

e) Todo punto comparado consigo mismo se supone que cumple que:

$$W_{ii}=0$$

f) La matriz W es simétrica respecto de la diagonal principal.

En la utilización del Criterio de la Distancia Euclídea, se emplean los siguientes estadísticos:

$$S_0 = \sum_i \sum_j W_{ij}$$

siendo i y j distintos.

$$S_1 = 1/2 (\sum_i \sum_j (W_{ij} + W_{ji})^2)$$

para i y j distintos.

$$S_2 = \sum_i (W_{i0} + W_{i\alpha})^2$$

donde:

$$W_{i0} = \sum_j W_{ij}$$

$$W_{i\alpha} = \sum_j W_{ji}$$

Los estadísticos T_0 , T_1 y T_2 responden a expresiones idénticas a las anteriores, salvo en que la matriz W es sustituida por la llamada *Matriz de Proximidad Real* o de *Similitud* Y_{ij} , que suele aceptarse vinculada a la siguiente expresión:

$$Y_{ij} = (z_i - z_j)^2$$

3.3. CRITERIO DE LA POTENCIA K-SIMA DE LA DISTANCIA EUCLIDEA

Similar al criterio anterior, este otro método de definición de distancia considera el inverso de la potencia k-sima de la distancia Euclídea:

$$D_i = \frac{1}{(D_p)^k} = \frac{1}{[(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2]^{k/2}}$$

También es común su empleo en métodos de interpolación de cara al trazado de mapas de isovalores. El proceder práctico para la obtención de la matriz de proximidad W consta de las mismas etapas que el criterio expuesto en el epígrafe anterior.

3.4. CRITERIO DE PROXIMIDAD GEOGRAFICA

Este criterio de vecindad suele ser útil en el estudio de puntos distribuidos en el plano según direcciones preferenciales. Puede asimilarse al caso de campañas geoquímicas de sedimentos de ríos, donde las muestra -puntos- siguen el curso fluvial, o de campañas donde las muestras han sido tomadas a la vera de caminos o carreteras.

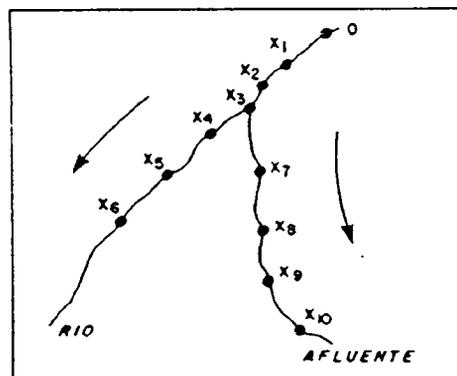


Figura 13. Ejemplo de distribución de puntos según direcciones preferenciales

Sea el ejemplo mostrado en la figura anterior. Se supone que se están investigando los sedimentos de un cierto río y de uno de sus afluentes.

El inicio del muestreo se realizó desde un punto O según la dirección marcada por las flechas. Si se quiere determinar la existencia o ausencia de Autocorrelación Espacial entre los valores de cada punto (por ejemplo, en cuanto a la concentración en plomo), será preciso, antes de calcular los estadísticos correspondientes, definir la matriz W.

Los valores de cada uno de los términos de ésta se obtienen según las siguientes premisas:

- a) *Dos puntos son vecinos cuando son consecutivos. Así, x_1 será vecino del x_2 ; éste del x_3 ; el punto x_3 de los x_4 y x_7 , y así sucesivamente.*
- b) *No serán vecinos los puntos no consecutivos.*
- c) *La matriz W_{ij} es simétrica respecto de la diagonal principal.*
- d) *Todos los términos de la diagonal principal son nulos.*

Asumiendo este criterio, los estadísticos son:

$$S_0 = \sum_i \sum_j W_{ij}$$

para todo i distinto de j.

$$S_1 = 1/2 \sum_i \sum_j (W_{ij} + W_{ji})^2$$

también siendo i y j distintos.

$$S_2 = \sum_i (W_{i0} + W_{oi})^2$$

donde:

$$W_{i0} = \sum_j W_{ij}$$

$$W_{oi} = \sum_j W_{ji}$$

Los estadísticos T_i (para $i=0,1,2$) responden a expresiones idénticas a las anteriores, salvo en que la matriz W_{ij} es sustituida por Y_{ij} .

3.6. CRITERIO DE LAS TESELACIONES POLIGONALES DE DIRICHLET

Las *Teselaciones* o "*Teselas*" constituyen uno de los procedimientos más comunes para determinar relaciones de distancia o vecindad en la modelización de yacimientos. Existen diversas variantes, si bien las más conocidas son las *Teselaciones Poligonales de Dirichlet* (también conocidas como "*polígonos de Thiessen*" o "*de Voronoi*") y las *Triangulares de Delauny*.

La manera de abordar el estudio y definición de la matriz W_{ij} supone la cumplimentación de los siguientes pasos:

a) *Dado un plano con n puntos, se definen los polígonos de Voronoi correspondientes a cada punto. Si bien es cierto que estos dibujos se suelen llevar a cabo de manera automática gracias a programas informáticos específico, no está de más explicar cómo se construyen.*

Con centro en cada uno de los puntos del plano, se trazan círculos de radio R . Esta magnitud R tiene el mismo significado de "Radio o Intervalo de Influencia" que fue enunciado en epígrafes anteriores.

Para la construcción de los polígonos asociados a cada punto sólo se tendrán en cuenta aquéllos puntos interiores al círculo.

Sean, por ejemplo, 10 puntos distribuidos en el plano. Trazado el círculo de influencia de centro x_1 , se toman, con vistas a la construcción del polígono asociado a dicho punto, los emplazamientos x_2, x_3, x_4, x_5 y x_6 interiores al mismo.

b) *A continuación se une cada uno de estos puntos con x_1 , trazándose perpendiculares por x_i (para $i=2,3,4,5,6$), de tal suerte que, a partir de las intersecciones de éstas, queda definido un polígono convexo que encierra al punto x_1 . Este polígono es el área de Voronoi asociada a x_1 .*

c) *El proceso se repite para todos y cada uno de los puntos del plano.*

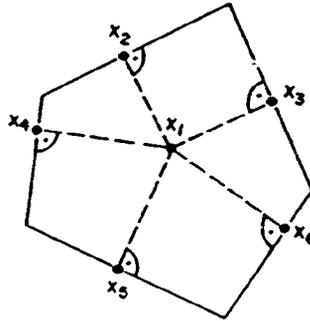


Figura 14. Construcción de un polígono de Dirichlet

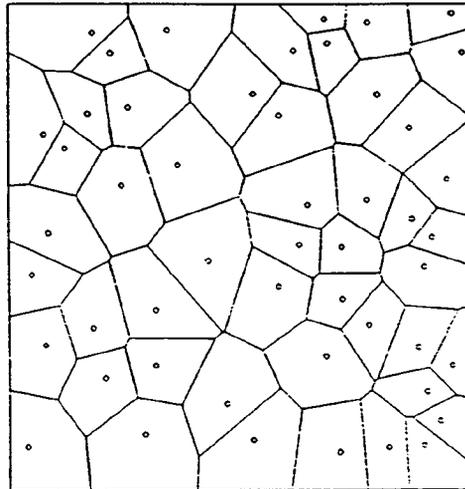


Figura 15. Distribución de polígonos de Thiessen en un plano
(según "The Effect of Random Thiessen Structure and Random Processes on the measurement of Spatial Autocorrelation". Amheim, C.G. et al.)

d) Habiéndose cubierto el plano con las teselas, se adopta el criterio de vecindad correspondiente a la matriz W_{ij}

* Dos puntos se dice que son vecinos cuando son interiores de

polígonos con un lado común.

** No son vecinos si la condición anterior no es satisfecha.*

3.6. CRITERIO DE LAS TESELACIONES TRIANGULARES DE DELAUNY

Las Teselaciones Triangulares pueden considerarse como una particularización de Dirichlet. Se construyen sobre la hipótesis de que los puntos interiores a un cierto círculo de radio R quedan unidos entre sí según triángulos.

Dado que el protocolo operativo coincide con el explicado en el epígrafe anterior, y que, además, es un criterio menos utilizado, no consideramos necesario ahondar en su estudio.

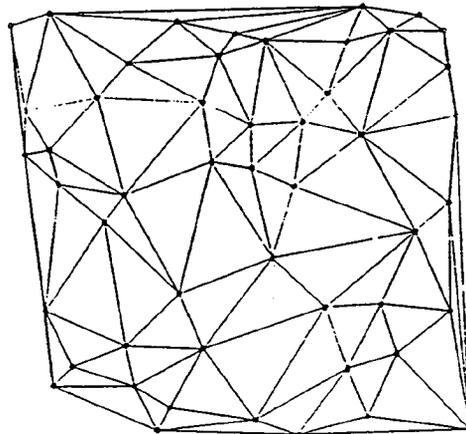


Figura 15. Teselaciones Triangulares de Delaunay

3.7. CRITERIOS NO ESPACIALES

La matriz W_{ij} suele ser considerada como medida de *proximidad espacial*. Sin embargo, cabe flexibilizar este criterio y tomar a W según alternativas no espaciales.

Hagget ilustra acerca de este supuesto estudiando la intensidad de una epidemia de sarampión sobre la que postula que "la extensión de la enfermedad viene originada por una difusión no espacial, caracterizada por el tipo de nivel social de los afectados". Está claro que en este ejemplo, W no es función de la distancia sino de un parámetro social (educación, poder adquisitivo, condiciones de vida, etc).

En otras ocasiones, W se define a partir de criterios estrictamente temporales como, por ejemplo, el tiempo invertido en trasladarse de una posición a otra.

4. ESTADÍSTICO DEL PRODUCTO CRUZADO

El Estadístico del Producto Cruzado ("General Cross-Product Statistic") responde a la siguiente expresión:

$$r = \sum_i \sum_j W_{ij} Y_{ij}$$

donde:

* W_{ij} es la Matriz de Proximidad Espacial entre los puntos i y j .

* Y_{ij} define la Similitud entre los puntos i y j en cuanto a la magnitud de los valores registrados en dichas posiciones (ppm de Cu, lecturas de Emanometría, porosidad, etc). De entre las múltiples maneras de calcular la matriz Y_{ij} , la más cómoda y eficaz es:

$$Y_{ij} = (z_i - z_j)^2$$

siendo z_i y z_j los registros.

Tal y como apuntan **Cliff y Ord**, caso de haber un número suficiente de datos, las aproximaciones normales presentan un elevado grado de certeza. Los valores de la media $E(r)$ y de la varianza $\text{var}(r)$ son:

$$E(r) = \frac{S_0 T_0}{n(n-1)}$$

$$\text{var}(r) = \frac{S_1 T_1}{2n^2} + \frac{(S_2 - 2S_1)(T_2 - 2T_1)}{4n^3} + \frac{[(S_0)^2 + S_1 - S_2][(T_0)^2 + T_1 - T_2]}{n^4} - ([E(r)])^2$$

Aproximación Normal, el valor z' estimado es:

$$z' = \frac{[r - E(r)] - 1}{[\text{var}(r)]^{1/2}}$$

Seleccionado un cierto nivel de significación α , y entrando en las Tablas de la Distribución Normal, se deduce el valor z_α , comparándose con z' estimado, de tal suerte que:

** si $z' < z_\alpha$ se acepta la Hipótesis Nula de que los puntos se hayan distribuidos aleatoriamente en el plano.*

** si $z' > z_\alpha$ se acepta que existe Autocorrelación Espacial.*

Tan sólo añadir que los valores de los estadísticos S_i y T_i (para $i=0,1,2$) se determinan, a partir de la correspondiente matriz W , según cuál de los criterios de distancia haya sido el escogido.

5. ESTADISTICO DE CUENTAS CONJUNTAS

Los *Estadísticos de Cuentas Conjuntas* ("Joint-Count Statistics") fueron sugeridos por **Moran** y **Krishna Iyer**.

Se fundamentan en las siguientes premisas:

a) Son de aplicación en mapas o áreas que necesariamente han sido divididas en celdas regulares e iguales.

b) El protocolo operativo arranca de la codificación de los valores z , según 2 clases:

** Valor 1 (correspondiente, a efectos de coloreado de las celdas, con el negro: B (Black)).*

** Valor 0 (color blanco: W(White)).*

La razón por las que se asigna a cada dígito binario un color es lograr una mapa final de resultados a modo de mosaico bicolor.

Las posibilidades son ciertamente grandes. A modo de ejemplo, y con el ánimo de esclarecer los conceptos, se puede suponer que se cuenta con un plano que ha sido soporte de una determinada campaña de prospección. Tras dividirlo en celdas cuadradas, se han situado los puntos x_i , que han hecho las veces de estaciones de muestreo.

Dado que se trata de identificar cada celda con uno de los dígitos del código binario inherente a estos estadísticos, lo más lógico será dar un sentido físico o químico a los colores "Blanco" y "Negro".

Para esclarecer este último aspecto, bueno será abordar el siguiente ejemplo: tras haberse analizado un conjunto de muestras, se ha calculado su media z_i y la desviación típica s de la población de valores z_i , pudiéndose asumir:

** si el valor medio z_i de cada celda i es mayor que la media global z_p , a dicha celda se la asigna el color negro.*

** si sucediera lo contrario, la celda quedaría codificada en blanco.*

De esta manera, el mapa acabaría convertido en un mosaico como el de la figura 16.

c) Habiendo ya realizado esta primera etapa de estudio, cabe ya diferenciar entre los distintos tipos de estadísticos de Cuentas Conjuntas que se pueden emplear:

** Estadístico BW, cuyo objetivo es determinar el número de líneas comunes de celdas contiguas de distinto color.*

** Estadístico BB, que cuantifica el número de líneas comunes entre celdas contiguas de color blanco (blanco-blanco).*

** El último es el Estadístico WW, que recuenta el número de líneas comunes de celdas contiguas de celdas de color negro (negro-negro).*

Según datos recogidos en la bibliografía consultada, es el primero de ellos (Estadístico BW) el más robusto estadísticamente, y será el considerado en este texto a partir de ahora.

d) Se trata de determinar, al igual que se hizo con el Estadístico del Producto Cruzado, si los puntos x_i del plano están autocorrelados o si, por el contrario, son el resultado de un proceso aleatorio.

• x ₁	• x ₂ • x ₃	• x ₄	• x ₅ • x ₆
• x ₇	• x ₈	• x ₉ • x ₁₀	• x ₁₁
• x ₁₂	• x ₁₃	• x ₁₄	• x ₁₅ • x ₁₆
• x ₁₇ • x ₁₈	• x ₁₉	• x ₂₀	• x ₂₁
• x ₂₂	• x ₂₃	• x ₂₄ • x ₂₅	• x ₂₆ • x ₂₇ • x ₂₈
• x ₂₉	• x ₃₀	• x ₃₁	• x ₃₂

Figura 16. Ejemplo de aplicación de los estadísticos de Cuentas Conjuntas.

Para conseguir tal fin habrá de estimarse el valor del estadístico z :

$$z = \frac{|N^2 BW - E(BW)| - 0,5}{\sqrt{\text{var}(BW)}}$$

y comparalo con un z_α obtenido de las Tablas de la Distribución Normal para un nivel de significación α :

* si $z < z_\alpha$ se trata de una distribución aleatoria de puntos.

* si $z > z_\alpha$ existe autocorrelación espacial entre los puntos.

e) De la expresión de z anterior, es preciso determinar previamente una serie de valores:

* **Nº BW** indica el número de líneas comunes entre celdas contiguas de distinto color, exceptuando aquéllas que, además, son márgenes del mapa.

Suponiendo que el mapa de la figura anterior se ha convertido, gracias

a la filosofía que sustenta este estadístico, en un mosaico blanco-negro (Fig. 5-23), se tiene que $N^{\circ}BW=21$.

f) Si en el mapa hubiera n celdas, de las cuales b estuvieran coloreadas en negro, se cumple que:

$$E(BW) = \frac{4bw}{c(c+1)}$$

donde $w = n - b$ son las celdas blancas. Por otra parte, r es el número de filas y c el de columnas.

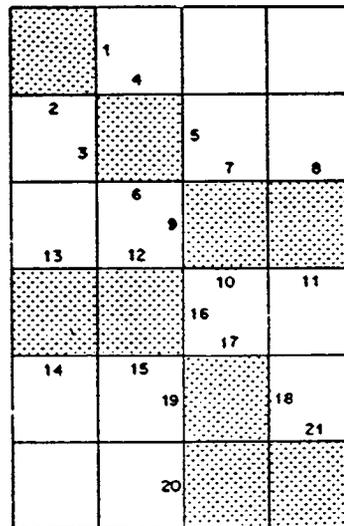


Figura 17. Mosaico Blanco-Negro obtenido para la aplicación del Criterio de Cuentas Conjuntas

6. INDICE DE MORAN

El *Estadístico I de Moran* viene dado por la ecuación:

$$I = \frac{n}{S_0} \frac{\sum_i \sum_j W_{ij} (z_i - \bar{z})(z_j - \bar{z})}{\sum_i (z_i - \bar{z})^2}$$

donde:

- * n es el número de puntos
- * S_0 es el estadístico ya explicado en epígrafes anteriores.
- * W_{ij} es la Matriz de Proximidad Geográfica.
- * z_i son los valores en cada punto.
- * \bar{z} es la media.

Cliff y Ord demostraron que la media y la varianza de la Distribución Muestral de I:

$$E(I) = \frac{-1}{n-1}$$

$$\text{var}(I) = \frac{n[(n^2 - 3n + 3)S_1 - nS_2 + 3S_0^2] - k[n(n-1)S_1 - 2nS_2 + 6S_0^2]}{(n-1)^3 S_0^2}$$

donde:

$$k = \frac{m_4}{m_2^2}$$

$$m_r = \frac{1}{n} \sum_i (z_i - \bar{z})^r$$

Al igual que se hizo con los estadísticos r y BW, es posible asumir que I sigue una Distribución Normal bajo la hipótesis nula. Determinados $E(I)$, $\text{var}(I)$ e I, se calcula z:

$$z = \frac{I - E(I)}{\sqrt{\text{var}(I)}}$$

Entrando en tablas de la Distribución Normal para un nivel de significación de valor α :

* si $z < z_{\alpha}$ se rechaza la hipótesis de autocorrelación espacial.

* si $z > z_{\alpha}$ se acepta la hipótesis.

7. CORRELOGRAMAS

Los *correlogramas* son gráficos o tablas que muestran cómo varía la autocorrelación entre puntos a medida que se modifica la distancia. Sin duda, no sólo interesa discernir si un conjunto de puntos son el resultado de un proceso aleatorio o si, por el contrario, existe autocorrelación espacial; también es importante deducir hasta qué distancia, caso de haber autocorrelación, cada punto está vinculado con otros.

El significado de los correlogramas puede compararse con los variogramas geoestadísticos, pues en ambos casos, se está en condiciones de hallar la *distancia máxima de influencia* ("alcance", según la terminología de la Geoestadística).

Básicamente, un correlograma supone la construcción de una función dependiente de dos variables:

$$\text{Correlograma} = f(E_d, d)$$

donde:

* E_d es cualquiera de los estadísticos -"Cuentas Conjuntas", "Producto Cruzado", Índice de Moran-, calculados para distintos valores de d .

* d es un valor variable de la distancia o separación entre puntos, que afecta al valor de W .

7.1. CRITERIOS DE VECINDAD CORREGIDOS

Bajo esta denominación quedan encuadrados todos los *criterios de vecindad* estudiados en páginas anteriores, pero afectados por un valor variable d . Para facilitar la comprensión de este concepto, se van a analizar los criterios de vecindad, en su versión "*corregida*", uno a uno.

7.1.1. CRITERIO DE LA TORRE CORREGIDO

Conserva las mismas propiedades que el Criterio de la Torre. Al igual que el resto de métodos basados en los movimientos del juego de ajedrez, exige, para su correcta aplicación, que el área investigada esté dividida en celdas regulares e iguales.

Para hacer más comprensible la explicación, sea una determinada extensión dentro de la cual se señalan las posiciones de un número conocido de puntos x_i .

• x_1	• x_2 • x_3	• x_4 • x_5 • x_6	• x_7
• x_8	• x_9	• x_{10}	• x_{11} • x_{12}
• x_{13}	• x_{14}	• x_{15}	• x_{16}
• x_{17}	• x_{18} • x_{19}	• x_{20}	• x_{21}
• x_{22}	• x_{23} • x_{24}	• x_{25}	• x_{26}

Figura 17. Mapa de una distribución espacial de puntos.

A modo de ejemplo, se van a determinar las relaciones de vecindad respecto del punto x_1 .

a) Para un valor $d=1$, se estaría en el supuesto explicado en el epígrafe correspondiente a los criterios de distancia. Según el Criterio de la Torre, x_1 es vecino de los puntos x_2 , x_3 y x_8 :

$$W_{12} = W_{13} = W_{18} = 1$$

b) El resto de comparaciones con x_1 :

$$W_{1j} = 0$$

c) Si se asume ahora otro valor de d , por ejemplo, $d=2$, se entraría de lleno en el concepto de *Criterio de la Torre corregido por la distancia*.

Hay que puntualizar que el significado de d , al menos en lo que concierne a los criterios de Torre, Alfil y Reina, se refiere a la *separación entre las celdas que son comparadas*:

* $d=1$, significa que se comparan *celdas contiguas, con líneas comunes*.

* $d=2$, se traduce en que cada celda se compara con *aquellas que están separadas de ella por una celda intermedia*.

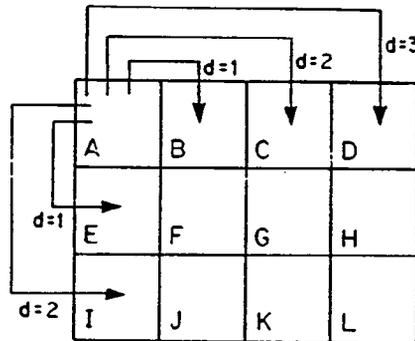


Figura 19. Criterio de la Torre corregido

* $d=n$, significa que una celda A se compara con aquellas que se hallan separadas de A - en horizontal y vertical si es el Criterio de la Torre- por $n-1$ celdas.

Entonces, para $d=2$, el punto x_1 es *vecino* de x_4 , x_5 , x_6 y x_{13} :

$$W_{1,4} = W_{1,5} = W_{1,6} = W_{1,13} = 1$$

El resto de los elementos de $W_{1,j}$ son nulos.

d) Para $d=3$:

$$W_{1,7} = W_{1,17} = 1$$

y así sucesivamente se irían determinando distintas matrices $W_{i,j}(d)$ para valores de d .

7.1.2. CRITERIO DEL ALFIL CORREGIDO

Manteniendo la definición básica de este criterio ("se deduce la contigüidad siguiendo movimientos en diagonal") y conocido ya el concepto de la variable d , conviene ilustrar este criterio con la siguiente figura.

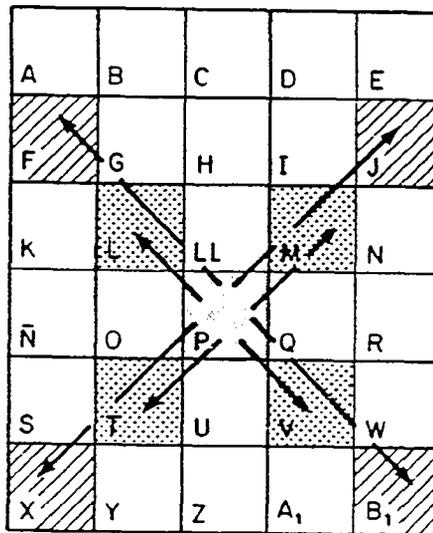


Figura 20. Criterio del Alfil corregido

Tomando a **P** como *celda de referencia*, el Criterio del Alfil corregido toma los siguientes valores:

a) Para $d=1$, la celda **P** es contigua de las **L**, **M**, **V** y **T**:

$$W_{PL} = W_{PM} = W_{PV} = W_{PT} = 1$$

El resto de términos W_{Pj} son nulos.

$$W_{PF} = W_{PJ} = W_{PX} = W_{PB1} = 1$$

c) El proceso continúa para otros valores de d .

7.1.3. CRITERIO DE LA REINA CORREGIDO

Es una generalización de los dos criterios anteriores, pues asume las condiciones del Alfil y de la Torre de manera simultánea.

a) Tomando como celda base la LL , para $d=1$, se cumple que es vecina, según este criterio, de las celdas G, H, I, L, M, O, P y Q , verificándose que:

$$W_{LLi} = 1 \text{ para } j = G, H, I, L, M, O, P, Q$$

El resto de términos W_{LLi} son nulos.

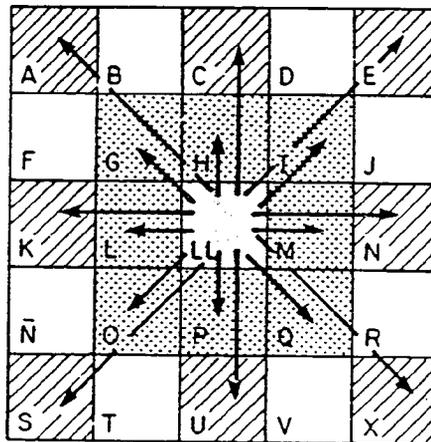


Figura 21. Criterio de la Reina corregido

b) El protocolo continuaría, para más valores de d , con las distintas celdas del área.

c) La matriz $W_{ij}(d)$ es simétrica respecto de la diagonal principal.

7.1.4. CRITERIO DE PROXIMIDAD GEOGRAFICA CORREGIDO

Sea un mapa como el de la figura siguiente. Se supone que corresponde a la situación de las muestras de una campaña geoquímica.

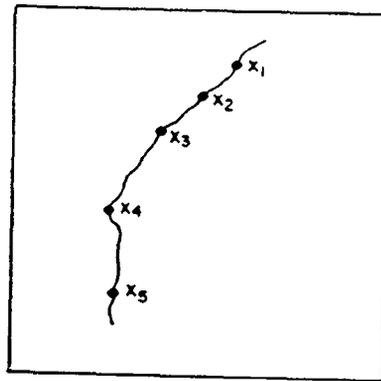


Figura 22. Mapa de emplazamiento de muestras

Los valores de la matriz $W_{ij}(\mathbf{d})$, para distintas magnitudes de \mathbf{d} , se obtienen de la manera que se explica a continuación:

a) Para $\mathbf{d}=1$, serán vecinos los puntos que se encuentren situados de manera correlativa:

x_1 es vecino de x_2 , x_2 de x_1 y x_3 , y así sucesivamente.

b) Para $\mathbf{d}=2$, se compara cada punto con aquéllos que estén situados, respecto de aquél, separados por un punto. En la figura siguiente, puede comprenderse cómo se comparan los puntos para $\mathbf{d}=2$ y $\mathbf{d}=3$.

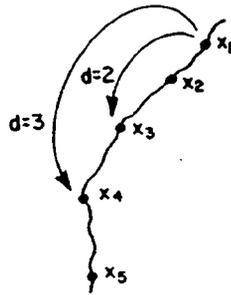


Figura 23. Criterio de Proximidad Geográfica corregido

7.1.5. CRITERIO DE LA DISTANCIA EUCLIDEA CORREGIDO

Del mismo modo que se hace para los criterios de distancia antes apuntados, este criterio, basado en la distancia euclídea, asume la incorporación de la variable d . Sea un plano donde están recogidas las posiciones de n puntos de los que se conocen sus valores z_i (porosidad, concentración mineral, etc).

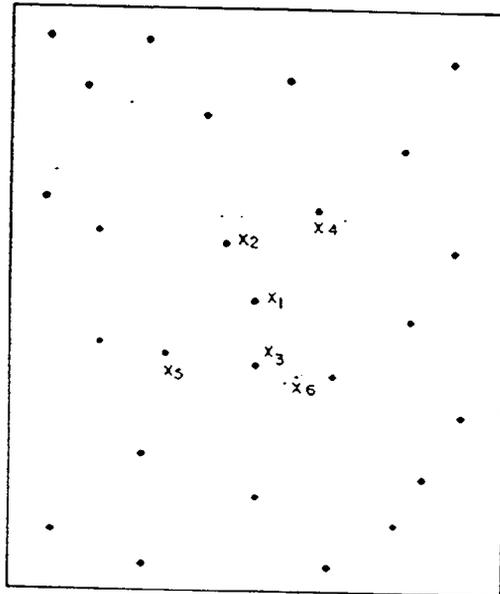


Figura 24. Mapa de emplazamiento de n puntos

Supongamos que se quieren determinar las relaciones de vecindad de un punto cualquiera x_1 :

a) Para una distancia $d=1$, la resolución coincide con lo expuesto en el epígrafe 3.2.

b) En el siguiente paso, ha de considerarse un nuevo valor de d . Antes de ejecutar esta etapa, resulta necesario resaltar el distinto concepto que se atribuye a d según cuál sea el criterio seleccionado.

Recordemos que para los criterios de la Torre, Alfil y Reina corregidos, d indica el número de celdas que quedan entre la celda en estudio y aquéllas con las que se está comparando. En el criterio de Proximidad Geográfica, d señala el número de puntos existentes entre el punto base y los que se comparan con él (Fig. 25).

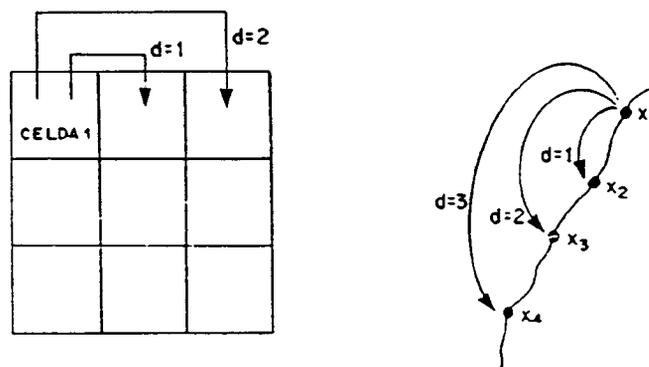


Figura 25. Significado de d . a) Criterio de los movimientos de ajedrez; b) Criterio de la Proximidad Geográfico

Si para estos 4 criterios es adimensional, en cambio, para la distancia Euclídea, adquiere un sentido absolutamente opuesto. Ahora, d sí tiene dimensiones, de longitud o distancia, coincidentes con las que se hayan elegido para el radio R , y las coordenadas x_i e y_i de cada punto del plano.

Sea, entonces, un valor $d=2$, que caso de venir R , x_i e y_i expresadas en metros, significa que el nuevo intervalo o paso d es de 2 metros.

c) Con centro en el punto x_1 , se dibuja un círculo de radio R , que, como ya se

sabe, concreta la *distancia de influencia teórica*.

d) Con centro en el mismo punto, círculo de radio d (en este caso, $d=2$).

e) Dibujados ambos círculos, se calculan las distancias Euclídeas D_{ij} .

f) Se consideran vecinos del punto x_1 a aquellos puntos que pertenecen a la corona circular correspondiente a los círculos concéntricos de radios R y d , respectivamente:

$$R > D_{ij} > d$$

en cuyo caso:

$$W_{ij}(d) = 1$$

No son vecinos para los demás supuestos.

En el ejemplo de la *figura 26*, x_1 es vecino de x_4 , x_5 y x_6 .

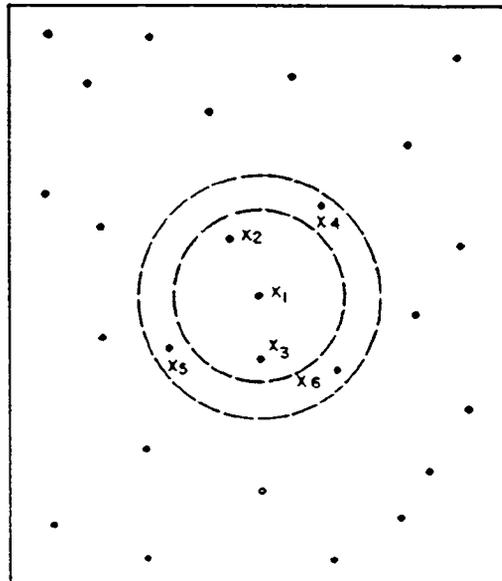


Figura 26. Aplicación del Criterio de la Distancia Euclídea corregida

g) Generalizándolo para todos los puntos, y no sólo para x_1 , se obtendrá la matriz $W_{ij}(d=2)$, que verifica:

* Su diagonal principal es nula.

* La matriz es simétrica, independientemente del valor de d .

Determinada la matriz $W_{ij}(d=2)$, se pasaría a calcular la matriz W para otros valores de d .

7.1.6. CRITERIO DEL INVERSO DE LA DISTANCIA EUCLIDEA CORREGIDA

Mantiene la filosofía expuesta en el epígrafe anterior. La única diferencia estriba en el empleo del inverso de la potencia k -sima de la distancia Euclídea.

8. CONCLUSIONES

Una vez se han calculado las matrices $W_{ij}(d)$, a partir del criterio de distancia seleccionado, ya se está en condiciones de representar los *correlogramas*, que relacionan los valores de d con los que, para cada d , se deduzcan de los estadísticos de Cuentas Conjuntas, Producto Cruzado o Índice de Moran.

La figura siguiente resume algunos tipos de correlogramas.

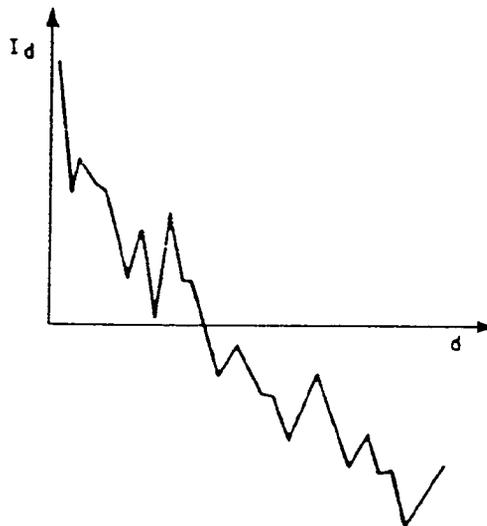


Figura 27. Correlogramas

JORNADAS DE CONTAMINACION Y DEPURACION DE SUELOS

SUBAUDITORIAS MEDIOAMBIENTALES

TECNICA Y ECONOMICA-FINANCIERA.

CONTAMINACION DE SUELOS POR HIDROCARBUROS

Emilio Llorente Gómez
Director General de Consulting
Comunitario Banco General del
Medio Ambiente
Grupo Banesto

INTRODUCCION

Ante una presión medioambiental creciente, a nivel local, autonómico, nacional, comunitario, internacional y social, las normativas son cada vez más amplias, complejas, precisas, exigentes, controladas y condenatorias del producto: el suelo es algo más complejo que un vertedero de residuos.

Por ello, la conservación del medio natural, está obligando a su consideración dentro de cualquier estrategia empresarial, aunque solo sea en tácticas de imagen. Aire, suelo y agua pueden verse afectados por vertidos o infiltraciones de elementos que pudieran ser o nocivos, o molestos o solamente extraños a la naturaleza del lugar en donde se encuentra ubicada toda la instalación industrial.

Las fugas en tanques o tuberías son consecuencia lógica de la corrosión que con el transcurrir del tiempo se producen; los derrames pueden ocurrir en cualquier tiempo. Estas fugas afectarán al suelo, siendo mucho más nocivas si afectan al agua. Las crecientes dificultades de orden técnico y económico para abastecer de agua a las poblaciones, a la agricultura o la industria, y para la conservación de la calidad del agua, se están haciendo sentir en todas las naciones, especialmente en las más desarrolladas, pues esta escasez puede ser un factor limitativo del mismo desarrollo.

Cuando un acuífero subterráneo se ve afectado por un vertido incontrolado, de productos no deseables al medio natural, su regeneración natural es extremadamente lenta; el resultado puede ser irreversible para el acuífero, de ahí que se debe cuidar mucho más su protección, y así hay legislación española regulando la disposición de residuos en el suelo para proteger las aguas subterráneas, pero no hay concentración permisible de contaminantes en el suelo

EXIGENCIAS AL EMPRESARIO

El mercado actual exige al empresario:

CUMPLIR con la legislación medioambiental comunitaria.

ATENDER las demandas sociales.

MODERNIZAR sus procesos productivos.

MEJORAR la relación coste/calidad de su producto final.

DECIDIR adecuadamente sus inversiones en base a un plan estratégico

AUDITORIA MEDIOAMBIENTAL

Estas exigencias, podrán cumplirse si previamente se realiza una auditoría medioambiental, que es una herramienta para la gestión de la empresa desde la óptica medioambiental realizada por firmas externas e independientes.

Las ventajas y beneficios que se obtienen de la auditoría medioambiental son que :

PERMITE conocer la legislación medioambiental, su grado de cumplimiento y los riesgos derivados

PROPORCIONA compatibilizar el cumplimiento de la legislación medioambiental con un mejor posicionamiento en el mercado

SUMINISTRA información para diseñar un plan de comunicación que sirva como soporte para el diálogo con las instituciones, los sectores sociales y los consumidores

POSIBILITA la toma de decisiones de forma rápida y certera, sobre el tipo de actuaciones, la priorización de las inversiones, el análisis de costes y los esquemas económico financieros

La auditoría medioambiental, AMA, se subdivide en 6 SubAMAS: técnica, energética, de normativa legal, administrativa y económico-financiera.

SUBAUDITORIA MEDIOAMBIENTAL TECNICA

La Subauditoría medioambiental técnica aplicada a la contaminación de suelos por hidrocarburos, debe comprender los siguientes objetivos:

- Cuantificar globalmente la contaminación
- Evaluar el impacto ecológico sobre el Medio
- Evaluar los posibles riesgos
- Proponer medidas de depuración

En todo momento hay que tener presente que en el informe final hay que informar, prácticamente, del grado de contaminación "sostenible".

METODOLOGIA

Para cumplir con los objetivos anteriores se precisa una programación metodológica del proyecto que comprenda todas las actividades necesarias.

Al producirse una fuga o derrame de los productos del refino del petróleo, la dispersión geográfica que puede alcanzar es muy variable, con movilidad regida por mecanismos complejos (leyes de flujo multifase en medio no saturado), con gran dependencia de la naturaleza del terreno, y del peso molecular medio del hidrocarburo. La contaminación y la depuración dependen en forma importante de las propiedades físicas del contaminante, básicamente la presión del vapor y la solubilidad.

En general, la propagación es vertical hasta llegar al freático y cuando lo alcanza se extiende en el sentido del flujo hasta alcanzar un tamaño en que la velocidad de propagación es muy baja. El que la contaminación tenga, desde el punto de vista teórico, un límite de propagación, con dependencia muy fuerte de las características del terreno atravesado, es un hecho favorable defensivo que impide que la contaminación pueda desarrollarse teóricamente hasta el infinito, pero por contra es perjudicial de cara a un saneamiento de la zona contaminada y, muy a menudo, esta solo desaparece por disolución de los hidrocarburos.

Los terrenos atravesados al descender los hidrocarburos en el medio natural, quedan a su vez impregnados por los residuos petrolíferos. A su vez, si el freático afectado tiene oscilaciones estacionales o de bombeo, los terrenos afectados por estas oscilaciones quedan a su vez afectados por la contaminación. Estas oscilaciones también pueden producirse y son muy importantes, debido a los conos de depresión creados por bombeo intensivo sobre acuíferos subterráneos.

De todo lo anterior se deriva que un estudio medioambiental de este tipo, no solo deberá actuarse sobre los freáticos sino sobre los terrenos atravesados verticalmente por la infiltración, y sobre un área que deberá cubrir toda la mancha de la zona afectada en el sentido del flujo de las aguas subterráneas, y teniendo en cuenta las oscilaciones de la superficie piezométrica.

Con carácter preliminar, y al tiempo que se analizan las referencias bibliográficas sobre el tema, se precisa un estudio de los antecedentes y condiciones generales de la planta a chequear y sus relaciones con la geología e hidrogeología del entorno, siguiendo con sumo detalle los circuitos de posible fuga de fluidos al medio ambiente. Sin un conocimiento profundo de la geología e hidrogeología del entorno y sin un chequeo de la instalación no resulta posible definir con precisión la zona afectada.

Una vez establecidos los posibles **puntos de fuga de hidrocarburos**, o los lugares de posibles derrames, se hace necesario conocer:

- Geología de detalle del entorno.
- Posición de la zona saturada de agua.
- Posición del nivel freático.
- Límite de la zona capilar.

- Presencia de captaciones de agua próximas, que pueden modificar de un modo muy importante la profundidad de la zona afectada, debido a que los conos de depresión de bombeo intensivo (normalmente a caudal máximo), cuando son profundos, pueden hacer aumentar la profundidad de la zona contaminada.
- Niveles hidrogeológicos y características de los mismos.
- Líneas de flujo.
- Extensión vertical y horizontal de la zona afectada por la contaminación. Para conocer con toda precisión todo lo anterior, se hace necesario el conocimiento geológico del lugar.

El estudio hidrogeológico constará de los siguientes apartados:

- Inventario hidrogeológico
- Nivelación y medidas de nivel en pozos y sondeos
- Análisis químicos de los acuíferos; su clasificación hidroquímica
- Realización de mapas de isopiezas sobre los parámetros hidroquímicos en los que se pueda ver una evolución
- Definición de bloques hidrogeológicos

El estudio hidrogeológico se completará con un estudio climático de la zona.

Los parámetros hidroquímicos a analizar y seleccionar son muy importantes por cuanto permitirán quizás trazar el mapa de vulnerabilidad y el establecimiento de dispositivos de vigilancia interna que actúen como alarma ante una situación no deseable.

Antes de efectuar la campaña de sondeos, se efectuará una serie de trabajos complementarios como los siguientes, seguidos de los sondeos:

- **Cartografía de precisión** dentro de los límites exigidos por el proyecto.
- **Establecimiento de puntos de replanteo**
- **Planimetría y altimetría** referida a coordenadas de las estaciones base a establecer.
- **Señalización de los sondeos** en el campo.
- **Preparación de los accesos y de la plataforma** en donde se realizarán los sondeos
- **Replanteo de los sondeos** proyectados
- **Realización de los sondeos y ensayos de campo**
- **Nueva toma topográfica** de los sondeos una vez finalizados estos para su ulterior nivelación.

La campaña de sondeos, deberá ir precedida de un estudio que permita el establecimiento de **mallas regulares** de perforación que, con carácter previo se estima de 50 x 50 m., y que se ajustará de cara a una optimización y aprovechamiento integral de los resultados alcanzados. La posición de los elementos de las instalaciones, así como de otros elementos constructivos pudiera hacer variar este diseño.

Las ventajas que se derivan de esta sistemática de trabajo, son indudables, pues además de trabajar de un modo centrado, se pueden confeccionar **cortes geológicos verticales**, tanto longitudinales como transversales.

Con toda la red de cortes geológicos y con la totalidad de la información geológica generada, se procederá a la realización de plantas geológicas horizontales que permitan ver la distribución de las diversas variables analizadas y, caso de necesidad, se podrá pasar a una cuantificación exacta del volumen afectado y superficie de afectación.

La **sistemática de desarrollo de la campaña de sondeos** podrá ser efectuada iniciando esta al tresbolillo y cerrando más tarde malla o bien iniciar la realización de dos cortes perpendiculares detallados para a la vista de los resultados que se alcance proceder a un replanteo de toda la campaña. Ambos sistemas presentan ventajas e inconvenientes sobre el rendimiento de los resultados obtenidos.

En los **sondeos de gran diámetro** se seguirá el orden de perforar cambiando la máquina a de un extremo a otro de la zona a investigar, de modo que la influencia de los ensayos de bombeo sea mínima. Verticalmente se realizarán, en algunos sondeos elegidos estratégicamente, los correspondientes ensayos de permeabilidad.

Con el fin de minimizar los costes del trabajo, primeramente se realizarán los sondeos de pequeño diámetro de cara a confirmar la presencia de un acuífero superficial y, confirmado este, proceder a la realización de los ensayos de bombeo.

Una vez finalizados los sondeos, se procederá a su levantamiento geológico y ulterior envío al laboratorio para su análisis.

También se procederá a una toma de las recuperaciones de testigo para el cálculo de los diagramas correspondientes y tener un grado de fiabilidad de la información reunida.

Sobre los sondeos de mayor diámetro de bombeo, se procederá, si procede, a la realización de:

- Ensayos de bombeo para la determinación de las características del acuífero cortado. Estos ensayos de bombeo serán llevados a cabo durante el número de horas suficiente hasta que se alcancen valores hidroquímicos estables, que serán medidos sobre los siguientes parámetros:
 - pH
 - Salinidad
 - Oxígeno
 - Temperatura

Estos ensayos de bombeo de agua, deberán permitir conocer la transmisividad y el coeficiente de almacenamiento, al menos sobre algunas de las perforaciones realizadas.

Durante la realización de la perforación se tomarán muestras de agua indicadoras en primera aproximación de las características del acuífero que se está cortando.

A distancias determinadas del sondeo de mayor diámetro, y si procede, se realizarán 3 sondeos de menor diámetro, para actuar como pozos de observación, con objeto de ser utilizados para calcular el coeficiente de almacenamiento necesario para cuantificar de un modo global la contaminación existente.

Con toda la información reunida durante la campaña de campo y con la sistemática de ensayos y de análisis de laboratorio se procederá a la **interpretación definitiva de la geología** y a una interpretación de la **hidrogeología** y su **entronque** con la geología del lugar.

Se calculará la distribución horizontal y vertical de sustancias contaminantes, y se estimará la antigüedad de los derrames de hidrocarburos y la migración de los contaminantes en el subsuelo.

Por último, la elaboración del informe final dará cuenta de los resultados obtenidos referidos a los objetivos específicos indicados anteriormente.

Con toda la red de cortes geológicos y con la totalidad de la información geológica generada, se procederá a la realización de plantas geológicas horizontales que permitan ver la distribución de las diversas variables analizadas y, caso de necesidad, se podrá pasar a una cuantificación exacta del volumen afectado y superficie de afectación.

La **sistemática de desarrollo de la campaña de sondeos** podrá ser efectuada iniciando esta al tresbolillo y cerrando más tarde malla o bien iniciar la realización de dos cortes perpendiculares detallados para a la vista de los resultados que se alcance proceder a un replanteo de toda la campaña. Ambos sistemas presentan ventajas e inconvenientes sobre el rendimiento de los resultados obtenidos.

En los **sondeos de gran diámetro** se seguirá el orden de perforar cambiando la máquina a de un extremo a otro de la zona a investigar, de modo que la influencia de los ensayos de bombeo sea mínima. Verticalmente se realizarán, en algunos sondeos elegidos estratégicamente, los correspondientes ensayos de permeabilidad.

Con el fin de minimizar los costes del trabajo, primeramente se realizarán los sondeos de pequeño diámetro de cara a confirmar la presencia de un acuífero superficial y, confirmado este, proceder a la realización de los ensayos de bombeo.

Una vez finalizados los sondeos, se procederá a su levantamiento geológico y ulterior envío al laboratorio para su análisis.

También se procederá a una toma de las recuperaciones de testigo para el cálculo de los diagramas correspondientes y tener un grado de fiabilidad de la información reunida.

Sobre los sondeos de mayor diámetro de bombeo, se procederá, si procede, a la realización de:

- Ensayos de bombeo para la determinación de las características del acuífero cortado. Estos ensayos de bombeo serán llevados a cabo durante el número de horas suficiente hasta que se alcancen valores hidroquímicos estables, que serán medidos sobre los siguientes parámetros:
 - pH
 - Salinidad
 - Oxígeno
 - Temperatura

Estos ensayos de bombeo de agua, deberán permitir conocer la transmisividad y el coeficiente de almacenamiento, al menos sobre algunas de las perforaciones realizadas.

Durante la realización de la perforación se tomarán muestras de agua indicadoras en primera aproximación de las características del acuífero que se está cortando.

A distancias determinadas del sondeo de mayor diámetro, y si procede, se realizarán 3 sondeos de menor diámetro, para actuar como pozos de observación, con objeto de ser utilizados para calcular el coeficiente de almacenamiento necesario para cuantificar de un modo global la contaminación existente.

Con toda la información reunida durante la campaña de campo y con la sistemática de ensayos y de análisis de laboratorio se procederá a la **interpretación definitiva de la geología** y a una interpretación de la **hidrogeología** y su **entronque** con la geología del lugar.

Se calculará la distribución horizontal y vertical de sustancias contaminantes, y se estimará la antigüedad de los derrames de hidrocarburos y la migración de los contaminantes en el subsuelo.

Por último, la elaboración del informe final dará cuenta de los resultados obtenidos referidos a los objetivos específicos indicados anteriormente.

DEPURACION DE SUELOS

Una vez determinada la contaminación del suelo, la decisión para proceder a su depuración deberá tener en cuenta y sopesar los muy diversos factores que influyen sobre ella, desde los técnicos a los legales, pasando por los sociales, y en todo momento la realidad económica.

Sin entrar de forma directa en todos estos factores, pues serán tratados en profundidad en otras ponencias de estas Jornadas, si es oportuno hacer algunas consideraciones para mejor desarrollar la evaluación económica posterior.

En una conferencia dada del 6-12 septiembre de 1992 en MAASTRICHT, Holanda, Carrera y Robertiello de unos Laboratorios de Protección Ambiental próximos a Roma, estiman que los costes de depuración de suelos in - situ van de 3\$ a 400\$ por tonelada de suelo, mientras el tratamiento ex - situ es más elevado, tanto por el coste de excavación como por el transporte y depuración posterior; si ésta no se hace aparece la dificultad de encontrar el vertedero adecuado. Un factor importante a considerar es que todas las técnicas in - situ no pueden asegurar la concentración final de la contaminación, evidentemente a precios lógicos.

Esto denota la incertidumbre del tema y la necesidad de concretar caso por caso. Países como Holanda, Dinamarca, Alemania y Gran Bretaña están invirtiendo cantidades importantes en identificar lugares contaminados e implantar programas de depuración. Otros países sólo se limitan a conocer la extensión de este problema. El coste de implantar los programas de depuración en Europa puede estimarse en un TRILLON de \$. Ante ello, con todas las incertidumbres lógicas, entre otras cabe decir que muchos de estos costes son superiores a la solvencia de los "contaminadores".

Cuando el estudio de la contaminación del suelo tiene la adecuada profundidad, se conocerá en cierta medida la distribución de los hidrocarburos en las distintas fases, que pueden llegar a ser 4. Con base a ese estudio se deberá seleccionar el método físico, químico o biológico idóneo. Ante las muy diversas tecnologías que se ofrecen para la depuración de suelos, esa selección debe hacerse considerando y evaluando todos los factores que influyen en su rentabilidad, y nunca olvidar que el suelo es una matriz compleja; no hay dos suelos iguales. Tampoco deben buscarse complicaciones innecesarias; los métodos más utilizados son sencillos, por ej. la depuración in - situ por ventilación con aire.

"El suelo se ventila inyectando aire a través de sondeos de inyección y este aire es aspirado por sondeos de extracción que los rodean. El aire desprende los contaminantes del suelo, hacia los sondeos de extracción y los quema completamente en una incineradora.

Cuando existen componente no volátiles, es necesario calentar el aire inyectado; el calor que se desprende al quemar los contaminantes es utilizado para calentar el aire. Al aumentar la temperatura del aire inyectado se produce un desprendimiento de los contaminantes que son arrastrados con el aire en movimiento. Para el arrastre de hidrocarburos pesados, es necesario añadir al aire un agente oxidante para ayudar a la ruptura de las fracciones pesadas y convertirlas en componentes mas volátiles". (método de CARL-BRO)

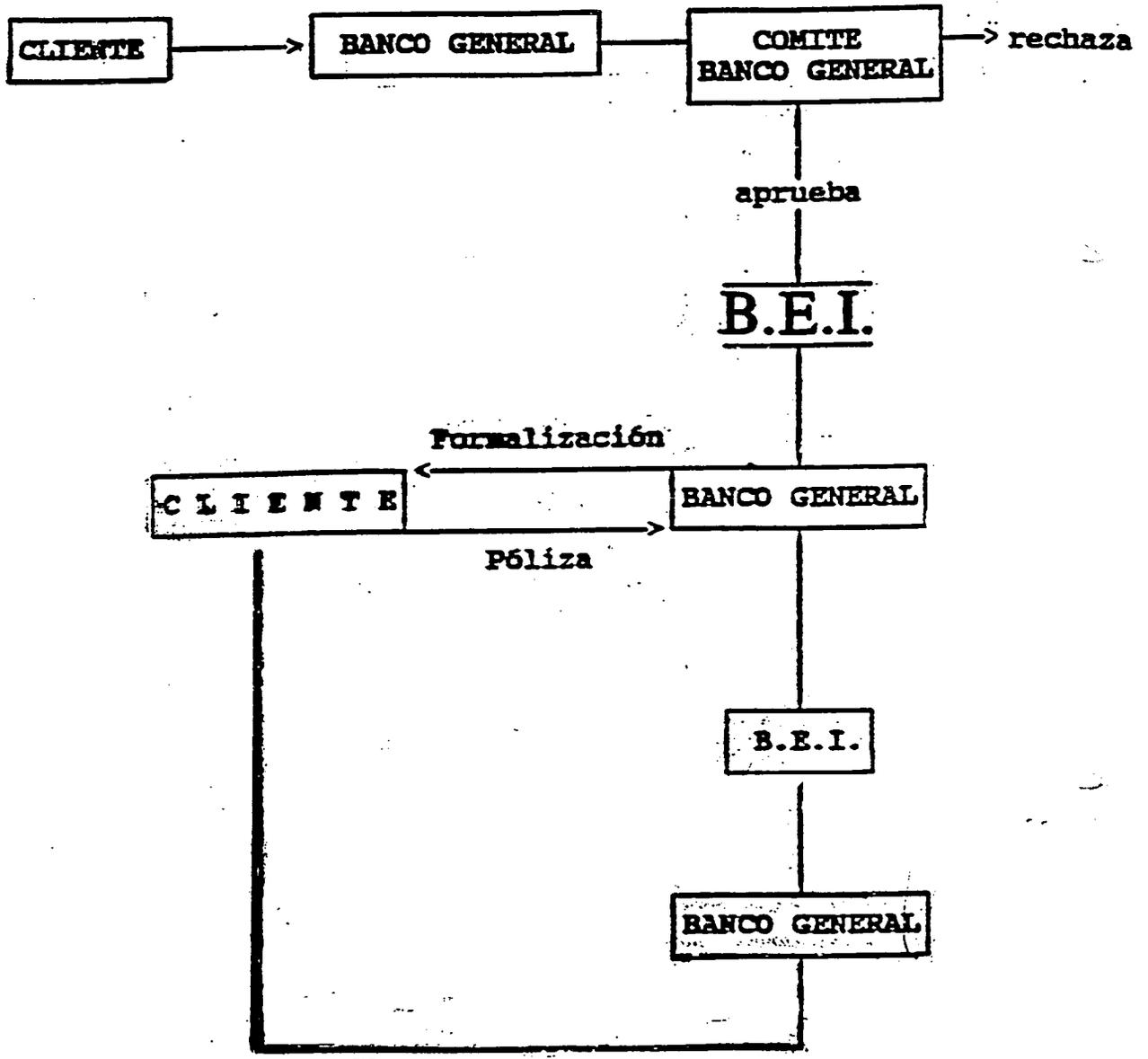
SUBAUDITORIA MEDIOAMBIENTAL ECONOMICO-FINANCIERA

Ya en todo lo anterior si ha insistido en las consideraciones económicas que deben tenerse en cuenta, para que el trabajo tenga la rentabilidad adecuada; técnica y economía deben desarrollarse al unísono.

Esta SubAMA, tiene por objetivo la evaluación de las actuaciones de adaptación o modificación: inversión, financiación, subvenciones y beneficios económicos derivados.

El esquema económico-financiero es el siguiente:

- **Elaboración de documentación, tramitación y seguimiento de las ayudas que conceden las Administraciones Públicas a los proyectos de inversión o servicios relacionados con el Medio Ambiente.**
- **Las principales ayudas que deben gestionarse son: Comunitarias, Nacionales y Autonómicas**
- **Diseño de esquemas financieros y Gestión de Recursos**
- **Préstamos del Banco Europeo de Inversiones (B.E.I.)**



Las características del préstamo B.E.I. son:

- **Financiación a largo plazo (5, 8, y 12 años)**
- **Tipo de interés competitivo (1,5 o 2% inferior al MIBOR)**
- **Nominación en cualquier moneda comunitaria**
- **Financia hasta el 50% del total de la inversión**

Su proceso de tramitación es el siguiente:

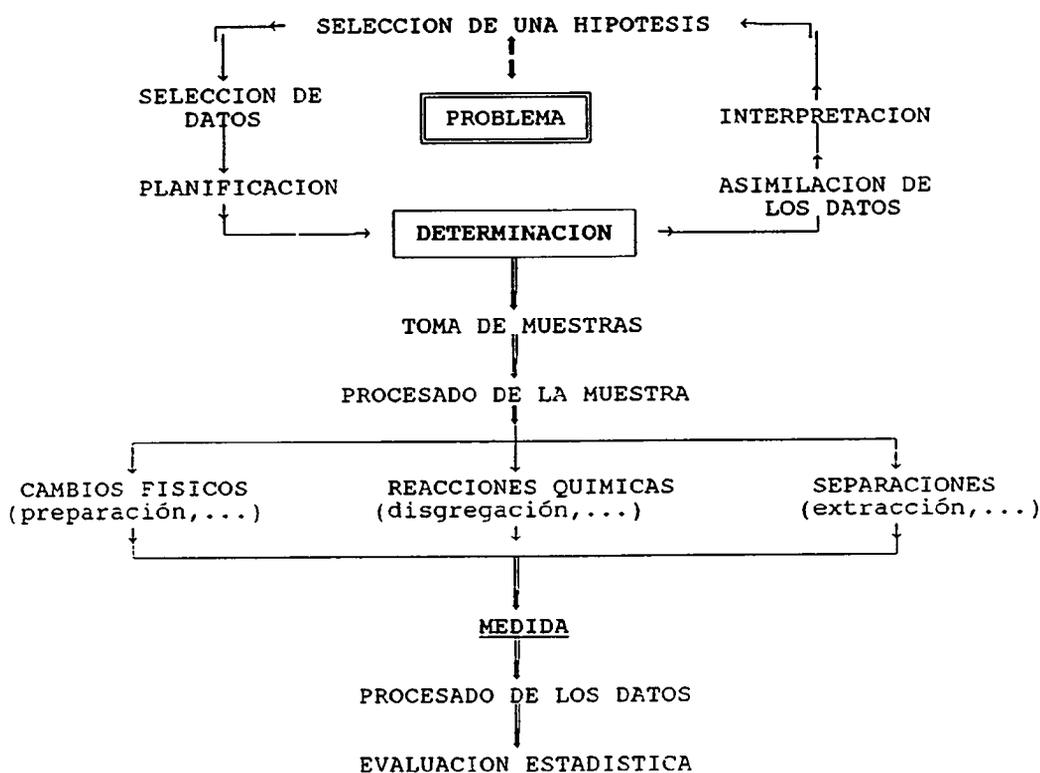
ANALISIS QUIMICO DE UN SUELO: (Parte I) COMPUESTOS ORGANICOS

Juan F. Llamas Borrajo
Dr. Ingeniero de Minas

1. CONSIDERACIONES GENERALES

En primer lugar es conveniente establecer algunas consideraciones generales que deben tenerse en cuenta siempre que se hable de análisis químico.

El esquema siguiente permite situar en su justo lugar lo que es y que se entiende por análisis químico: un paso más, necesario para resolver algunos problemas técnicos. Es lo que se identifica como determinación en el esquema.



En primer lugar, no hay que olvidar nunca que, para el usuario del análisis, el objeto del análisis es SIEMPRE el PROBLEMA, no la muestra.

En segundo lugar, hay que resaltar que, si bien la determinación (análisis) no es más que un punto en un esquema general más amplio, la "medida", que es a lo que normalmente se restringe el concepto de análisis, es a su vez una pequeña parte de la determinación.

En tercer lugar, teniendo en cuenta que la varianza es aditiva, es fácil deducir que la bondad del resultado obtenido en la determinación dependerá de todas las acciones que sea necesario realizar y no solo del instrumental de análisis utilizado en la medida.

En lo que sigue se explicarán las técnicas instrumentales de separación y medida más importantes pero sin perder de vista, en ningún momento, el cuadro anterior y la filosofía que encierra. Para ello se comenzará estudiando ordenadamente cada uno de los pasos que componen la determinación.

1.2. CONSIDERACIONES PREVIAS A TENER EN CUENTA EN LA ELECCION DEL PROCEDIMIENTO DE ANALISIS

Antes de elegir el método de análisis (que en el cuadro anterior se denominaba DETERMINACION) existen una serie de preguntas que deberán responderse.

1. ¿Se va a analizar una sola sustancia y siempre la misma o más de una y cambiantes en el tiempo?
2. ¿Cuál es la matriz o la sustancia huésped en donde se encuentra la sustancia deseada?
3. ¿Cuáles son las impurezas que probablemente están presentes y aproximadamente en qué concentraciones?
4. ¿Cuál es el rango de la cantidad esperada para X?
5. ¿Cuál es el grado de precisión y exactitud requerido?
6. ¿Cuáles son los patrones de referencia disponibles?
7. ¿Va a efectuarse el análisis en un laboratorio o en el campo?
8. ¿Cuántas muestras se esperan por día?
9. ¿Es esencial que las respuestas se obtengan rápidamente?

Es posible que sea necesario llegar a un compromiso. Por ejemplo, es posible que por cuestiones de precio, disponibilidad de laboratorio, periodo de entrega, etc.; sólo dispongamos de uno o dos métodos posibles de análisis. En este caso deberá tenerse en cuenta si los datos obtenibles (con su precisión, rango, interferencias, etc.) permitirían solucionar el problema, aún obligando a seleccionar más datos. En este caso se podrían utilizar los métodos disponibles (teniendo en cuenta los datos adicionales necesarios). En caso contrario, o se replantea el problema o es necesario buscar un laboratorio que disponga del método adecuado.

2. TOMA DE MUESTRAS

De acuerdo con lo anterior, el resultado de un análisis sólo será representativo de la realidad que se pretende estudiar en la medida en que la muestra analizada sea representativa del conjunto total que se pretende estudiar.

Este punto es uno de los más importantes ya que usualmente va ser el que más contribuya a la varianza del resultado final. En un capítulo más adelante se estudiará con detalle la toma de muestras, como tomar muestras que sean representativas del total que se desea conocer. Por lo tanto, aquí solo daremos algunos consejos generales.

a) Cuando se trata de un análisis de interés legal o comercial, lo más importante es que sea aceptado por todas las partes. En estos casos suele estar normalizada la toma de muestras. Deberá tomarse la muestra según la normativa o la legislación aceptada por las partes aunque solo en unos pocos casos permitirá estimar un valor para la representatividad de dicha muestra.

b) Cuando se trate de muestras para prospección, evaluación, etc.. Las muestras deberán tomarse de forma que permitan los tratamientos, geoestadísticos y de análisis de la varianza, posteriores. En los casos de prospección debe realizarse un diseño previo de la toma de muestras en función de los objetivos y del presupuesto. Este supuesto se estudiará con detalle en el capítulo siguiente.

c) Cuando se trate de evaluar una zona o un material concretos sobre los que no exista normativa, existen en estos casos algunos métodos sencillos para abordar el problema a partir de las teorías de muestreo de materiales de granel, que se estudiarán en el capítulo siguiente.

Por su importancia práctica y por que va a permitir una descomposición sencilla y útil del análisis de la varianza, vamos a estudiar la formulación de Visman que, en su expresión más útil, nos permite calcular y analizar la varianza total del resultado analítico:

$$\text{var (t)} = \frac{\text{var (c)}}{m \times n} + \frac{\text{var (d)}}{n} + \frac{\text{var (p)}}{k} + \frac{\text{var (a)}}{i \times k}$$

Donde:

var (t) : varianza total del resultado analítico

var (d) : varianza de distribución

var (c) : varianza de composición de una muestra de campo de 1 kg

var (p) : varianza de preparación

var (a) : varianza de análisis

m : masa de cada incremento en kg

n : número de incrementos que constituyen una única muestra de campo

k : número de muestras para análisis que se preparan a partir de una misma muestra de campo.

i : número de veces que se analiza cada muestra para análisis

Esta expresión, no solo permite el cálculo de la varianza total del resultado obtenido, sino que indica, de forma inmediata, las medidas que es necesario tomar para su mejora.

Antes de pasar a comentar cada una de las variables que aparecen en la expresión anterior, es conveniente indicar que se considera un proceso equilibrado aquel en el que todas las distintas componentes de la varianza son similares (del mismo orden de magnitud); ya que, según se puede demostrar, no tiene sentido esforzarse en disminuir uno de los componentes de la varianza por debajo de 1/10 del valor de los demás.

La varianza de muestreo propiamente dicha es el resultado de la suma de las varianzas de composición y distribución, que vamos a definir a continuación.

La varianza de composición mide la heterogeneidad de composición, es una micropropiedad (de las partículas consideradas individualmente). Es función del volumen (masa) de la muestra que debe ser suficiente para que todas las partículas puedan estar representadas en la misma proporción en que se encuentran en el espacio muestral. Se puede disminuir su contribución a la varianza total del proceso aumentando la masa de cada incremento muestral y/o el número de incrementos; es decir aumentando la masa de la muestra tomada.

La varianza de distribución mide la heterogeneidad de distribución, es decir, la manera en que las partículas de cualquier composición se distribuyen dentro del espacio muestral. Da idea de la segregación, es decir de la variación de la composición en función del lugar donde se tome la muestra (está ocasionada por la variación de la composición en función del tamaño, de la densidad, etc.). Es una macropropiedad, por lo tanto, no depende de la masa de la muestra y la manera de disminuirla es tomando mayor número de incrementos (partes iguales que unidas y mezcladas van a constituir un única muestra) en puntos distintos del espacio muestral.

En el capítulo siguiente, se verá que, si se duplica el muestreo, al menos en 6 puntos, tomando las muestras duplicadas con un peso, al menos, unas 10 veces superior, es posible calcular $\text{var}(c)$ y $\text{var}(d)$ directamente. En realidad basta considerar la varianza de distribución como aquella fracción de la varianza del muestreo que no varía con el tamaño de la muestra.

La varianza de análisis, es la debida al acto de la propia acción de medir, una vez que la muestra ya está preparada y lista para introducir en el equipo de medida (instrumental o manual, como valoraciones, pesadas, etc.). Se calcula a partir de los resultados obtenidos de analizar la misma muestra varias veces.

La varianza de preparación, es la introducida en la preparación de la muestra para su análisis. Como veremos más adelante, esta etapa de preparación puede constar a su vez de varias etapas (almacenamiento y transporte, preparación física -molienda y reducción de la muestra hasta la cantidad utilizada en el análisis- y preparación química -disgregación, extracción-). Se calcula restando la varianza de análisis de la varianza de preparación y análisis. Esta última se determina preparando varias submuestras de una misma muestra y midiendo la varianza de sus resultados analíticos finales.

Lo anterior permite tomar decisiones sobre la masa y número de incrementos que deberán componer cada muestra. Sin embargo, en edafología existen caracterizaciones que exigen un especial cuidado en el aspecto físico de la toma de muestras para no perder parte de la información que se pretende obtener. Este aspecto de la toma de muestras ya ha sido tratado en un capítulo anterior.

3. PROCESADO DE LA MUESTRA

Dentro de este apartado vamos a considerar tres bloques distintos: almacenamiento y transporte, preparación física y preparación química.

3.1.- ALMACENAMIENTO Y TRANSPORTE DE LA MUESTRA

Una vez tomada la muestra, deberá introducirse en un recipiente adecuado y almacenarla para su transporte hasta el lugar donde se vaya a realizar el análisis. Esta parte de manipulación de la muestra merece un estudio previo antes de proceder a la toma de muestras.

Es necesario tener un especial cuidado en la manipulación, conservación y preparación de las muestras, para evitar que pueda producirse, no solo contaminación y/o segregación, sino modificaciones en la muestra a analizar.

Si se trata de analizar contaminación por compuestos orgánicos, la muestra no deberá entrar en ningún momento en contacto con materiales plásticos ya que podrían introducir contaminación adicional que dificultaría la identificación de los compuestos contaminantes iniciales. Por el contrario, si se trata de analizar el contenido en metales, el recipiente indicado sería uno totalmente de plástico.

En el caso de efluentes que puedan tener actividad bacteriana, es necesario conservar las muestras a una temperatura inferior a los 4 °C para inhibir dicha actividad y evitar así que se modifiquen sus características hasta el momento del análisis. Incluso en algunos casos, como por ejemplo cuando se trata de muestras de sedimentos, con un gran contenido en humedad, es necesario congelar las muestras hasta el momento de su análisis para evitar que se produzcan modificaciones en su composición.

En el caso de muestras de gases habrá que tener cuidado para que los gases no puedan reaccionar con alguna parte del sistema de almacenamiento. Por ejemplo, el gas metano puede difundirse a través de algunas grasas orgánicas de las utilizadas para engrasar las llaves de cierre de las ampollas de gases y así perderse al exterior. Otro ejemplo sería el dióxido de carbono cuando se utiliza agua como líquido de cierre; el CO₂ se disolverá en el agua hasta alcanzar el equilibrio y, no solo disminuirá su contenido en el gas sino

que, al disminuir así el volumen, hará aumentar la concentración de los demás componentes.

Cuando se trata de muestras de suelos en las que se desea analizar su contenido en compuestos volátiles o en gases, es necesario guardarlas en un recipiente hermético. En ambos casos el recipiente deberá permitir la extracción de la muestra para su análisis. Normalmente se analiza la composición de los gases contenidos en la parte superior del recipiente, no ocupada por la muestra, lo que se conoce como "head space". En estos casos para que se puedan comparar los resultados es imprescindible conocer el volumen libre ocupado por los gases; por ello, para el caso de gases, se suele añadir agua hasta un volumen fijo con lo que, además de que el volumen libre ocupado por los gases es igual y conocido para todas las muestras, se consigue también que el agua añadida desplace los gases ocluidos concentrándolos en el espacio libre.

En el caso de muestras con fracciones de tamaño muy finas, que se puedan poner en suspensión, hay que tener cuidado para que no se pierdan en la manipulación, produciéndose así segregación. En efecto, puede ser que lo que se desea analizar se concentre en esa fracción fina y, al perderla, disminuya su concentración en la muestra para análisis. O al contrario que lo que se desea conocer se concentre en la fracción más gruesa y, al perder la fina, aumente su concentración en la muestra final para análisis.

Otra regla a tener en cuenta es que en ningún momento la muestra deberá entrar en contacto con nada que contenga el elemento o sustancia que se desea analizar. Por ejemplo, en el caso de análisis de metales pesados los tamices utilizados deberán ser de plástico.

Como regla general se ha de cuidar en todo momento que la muestra tomada no sufra variaciones significativas hasta el momento del análisis.

3.2.- PREPARACION DE LA MUESTRA

En este apartado se contempla el conjunto de operaciones que es necesario realizar desde que la muestra se recibe en el laboratorio hasta que esta en disposición de ser analizada en el equipo seleccionado a tal fin.

3.2.1.- Reducción de la muestra

Esta etapa es en la que se reduce el tamaño de la muestra, desde el inicial (impuesto por el tipo de material que se muestrea) hasta el final (impuesto por las exigencias y características del método de análisis que se va a utilizar).

La mayoría de los equipos de análisis instrumental funcionan con cantidades muy pequeñas de muestra total, casi siempre inferiores al gramo. Por lo tanto, será necesario reducir el tamaño de la muestra recibida en el laboratorio.

Para calcular la varianza introducida en este proceso vamos a utilizar la teoría de Gy para muestreo de materiales a granel.

La fórmula de Gy nos permite calcular la varianza a partir del tamaño de gramo, de la masa de la muestra y de una constante empírica que depende de la naturaleza del material muestreado:

$$\text{var}(\text{rel}) = \frac{G \cdot u^3}{m} \quad (1)$$

Donde:

var(rel): Varianza relativa (varianza absoluta dividida por el valor medio de la magnitud considerada)

G: Constante de Gy (de determinación empírica)

u: Dimensión lineal de las partículas de mayor tamaño (es decir, la abertura de la malla que permite pasar un 95% de las partículas a su través).

m: Peso, en gramos, de la muestra o submuestra.

En un caso general, es posible intentar optimizar el proceso de preparación de las muestras mediante la construcción de "nomogramas" o representaciones gráficas de la fórmula. Para ello lo más cómodo es tomar logaritmos en (1), quedando:

$$\log \text{var}(\text{rel}) = \log G + 3 \cdot \log u - \log m \quad (2)$$

Si llamamos: $Y = \log \text{var}(\text{rel})$
 $X = \log m$

La ecuación (2) se transforma en:

$$Y = \log G + 3 \cdot \log u - X \quad (3)$$

que, para un material dado, se traduce gráficamente en una familia de rectas de pendiente -1. A cada valor de u (tamaño de grano) G permanece constante (el material y el tamaño no varían) por lo que la ecuación (3) representa una recta de pendiente -1.

En la figura 1.1 se representa un ejemplo concreto. A partir de dicha figura vamos a estudiar el proceso de subdivisión de la muestra, considerando para ello tres modos posibles de actuación, indicados por los caminos (1) (2) y (3) de la figura:

El camino (1) consiste en la reducción directa de muestra hasta el peso de análisis y su posterior molienda hasta alcanzar la granulometría adecuada.

El camino (2) supone la estrategia contraria, moliendo toda la muestra hasta la granulometría de análisis y tomando, posteriormente, una submuestra con el peso adecuado.

El camino quebrado supone una solución intermedia, con sucesivas fases de molienda y subdivisión de la muestra hasta alcanzar la granulometría y el peso requeridos para el análisis.

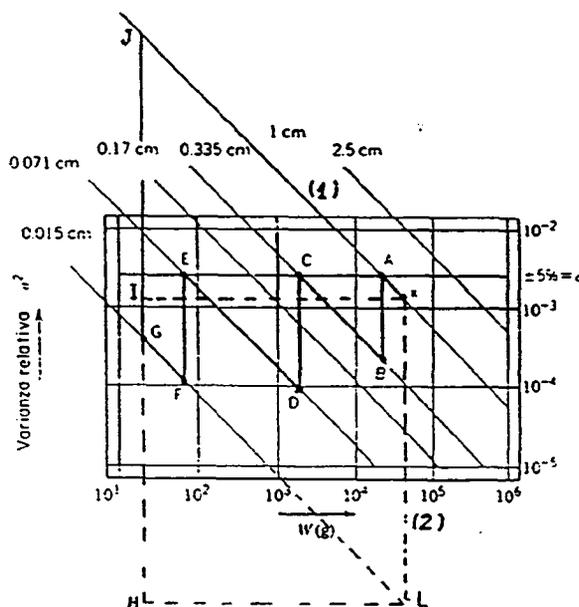


Figura 1.1.- Varianza asociada a la reducción de muestra.

La varianza total introducida en todo proceso de este tipo, viene dada por la suma de las varianzas resultantes de cada paso ejecutado en la preparación de las muestras. Ahora bien, al utilizar la fórmula de Gy estamos presuponiendo que la única fuente de varianza es la reducción de la muestra, no la molienda. Por lo tanto, los tramos verticales no introducirán varianza en el proceso, si en cambio los que siguen las rectas de pendiente -1 (correspondientes a reducir el peso de la muestra sin modificar el tamaño de grano). Como la varianza está en el eje de ordenadas la varianza correspondiente a un tramo cualquiera, por ejemplo el xJ vendrá dada por la diferencia $[y(J)-y(x)]$.

Así, en el ejemplo expuesto en la figura 1.1, recordando que en el eje de ordenadas aparecen las varianzas relativas en la escala logarítmica, el modelo (1) de preparación de muestras acumula una varianza representada por IJ = $[y(J)-y(x)]$; el camino (2) resulta en una varianza mínima GH = $[y(L)-y(G)]$ y el proceso intermedio acumula una varianza representada por:

$$[y(A)-y(x)] + [y(C)-y(B)] + [y(E)-y(D)] + [y(G)-y(F)] = AI + AB + CD + EF + GK$$

Al ser las escalas del nomograma logarítmicas, el camino (1) será la que mayor varianza acumule, mientras que el camino (2) será el que menos varianza acumule y el (3), intermedio, acumulará una varianza comprendida entre las dos anteriores. Es conveniente insistir una vez más en el hecho de que, al ser las escalas logarítmicas, las diferencias entre los distintos caminos son exponenciales, (generalmente de varios ordenes de magnitud).

3.3.- PREPARACION QUIMICA

3.3.1.- Análisis inorgánico

Más adelante, cuando se estudien las distintas técnicas de análisis, se indicará, para cada técnica, en que forma tiene que estar la muestra para que pueda ser analizada. De momento es suficiente conocer que, salvo en el caso de las técnicas de análisis por rayos-X, la mayoría de las técnicas instrumentales de análisis, en especial las espectrofotométricas (que utilizan la interacción de la radiación con la materia), exigen que los elementos o las sustancias que se desea analizar estén en disolución.

Esto obliga a acondicionar la muestra previamente a su análisis, poner los elementos o sustancias que se desea analizar en disolución. Esta operación química tiene un nombre genérico: disgregación. En la parte II, al tratar el análisis inorgánico, se abordará brevemente el estudio de la disgregación.

Otra rama del análisis que cada día tiene más importancia sobre todo en lo que afecta a los análisis y la legislación relacionados con el Medio Ambiente, es la **ESPECIACION** que se basa en una utilización de distintos tipos de disgregación en función del objetivo. Dada su importancia, se le ha dedicado anteriormente un tema específico.

En efecto, muchas veces no es suficiente con conocer la concentración de un determinado elemento y su estado físico (el porcentaje que está disuelto y el que está contenido en las partículas en suspensión) sino que puede ser necesario conocer la forma química en que se encuentra. La forma de tratar este tipo de análisis es en la disgregación. Por ejemplo, en el caso del Al, teniendo en cuenta que la mayoría de las técnicas utilizadas solo informarán sobre la concentración de Al disuelto, si queremos conocer la concentración total de Al en la muestra, deberemos elegir un tipo de ataque químico (disgregación) que nos asegure que todo el Al contenido en la muestra será puesto en disolución. Ahora bien, si lo que tratamos es de evaluar la incidencia de la lluvia ácida en la movilidad de Al, lo que deberemos hacer es atacar la muestra con una disolución lo más parecida posible a la lluvia esperada y analizar su contenido en Al; dicho contenido probablemente será mucho menor pero es el que realmente nos interesa en este caso.

3.3.2.- Análisis orgánico

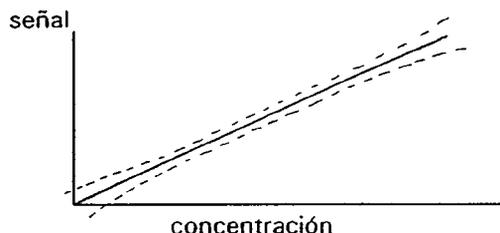
En el análisis de los compuestos orgánicos se pueden diferenciar dos situaciones: a) cuando lo que se desea estudiar es la fracción soluble en disolventes orgánicos y b) cuando se desea caracterizar la materia orgánica total contenida en el suelo o sedimento.

En el primer caso es necesario realizar una extracción con disolventes que se explicará más adelante. En el segundo caso depende del contenido total en materia orgánica, si es elevado no es necesaria ninguna preparación pudiéndose proceder a su determinación directa; si, por el contrario, es muy bajo será necesario proceder a la eliminación de la materia mineral. Esto suele realizarse mediante un ataque con HCl y HF en un baño de ultrasonidos o con agitación convencional calentando hasta unos 50°C.

4. CALIBRACION

Dependiendo del tipo de respuesta que busquemos, podemos dividir en dos los tipos de análisis: cuantitativos, cuando deseamos conocer que cantidad hay de un elemento o compuesto, y cualitativo, cuando deseamos identificar el elemento o compuesto de que se trata. Cuando el tipo de análisis que se desea realizar es cuantitativo, tenemos que conocer la relación existente entre la señal producida por el equipo de análisis y la concentración del elemento o compuesto que se desea analizar.

En realidad, la mayoría de los métodos analíticos instrumentales utilizan la comparación de una propiedad física de la sustancia desconocida, con la misma propiedad correspondiente a un patrón o una serie de patrones que contiene el elemento/s o compuesto/s que se desean estudiar en una cantidad conocida. Esto se logra por medio de una curva de calibración, que es la gráfica que representa la magnitud de la propiedad física frente a la concentración del constituyente deseado.



Para construir la curva de calibración se preparan muestras (patrones de referencia), de concentraciones conocidas y distintas, en las mismas condiciones en que vayan a analizarse las muestras problema.

En todas las comparaciones, es muy deseable que los patrones de referencia sean tan parecidos a la muestra problema como sea posible. Este principio resulta en una reducción sustancial de los errores sistemáticos. En muchos casos relacionados con el Medio Ambiente, será necesario utilizar como patrones muestras certificadas por organismos internacionales como el B.C.R. europeo o el N.B.S. americano.

El método de calibrado descrito es el que se conoce como **PATRON EXTERNO**. La preparación y la conservación de las referencias o patrones para soluciones extremadamente diluidas (micromolar a nanomolar) pueden ser muy difíciles. Las paredes del recipiente de vidrio tienen la tendencia a absorber soluto y pueden reducir significativamente la concentración por debajo del valor real; esto se supera en casos favorables al tomar la precaución de enjuagar el recipiente con algo de la solución que va a guardarse en él.

Otro método de calibración, para casos en los que se desea una gran precisión, es el conocido como **PATRON INTERNO** y consiste en adicionar una cantidad conocida de una sustancia, distinta de la que se quiere analizar, al comienzo del proceso. Dicha sustancia no debe estar presente en la muestra, no debe interferir en el análisis y debe tener un comportamiento lo más parecido posible al de la sustancia que se quiere analizar. La diferencia entre la cantidad medida y la realmente presente en la muestra (conocida) sirve para corregir pérdidas en la preparación (sobre todo los diferentes rendimientos en las extracciones), variaciones en la sensibilidad del detector, etc...

Es necesario resaltar que el patrón interno no evita la utilización del patrón externo ya que la función que cumple es muy distinta.

Por último es necesario comentar lo que se entiende por el **BLANCO**. En toda la discusión anterior se ha supuesto que la curva de calibración pasa por el origen; esto no siempre es así por distintas causas. Las más comunes son dos: a) La matriz y/o el disolvente que acompaña a la muestra puede interactuar con la radiación produciendo interferencias (absorción, emisión, dispersión) en la longitud de onda de trabajo. b) Alguno/s de los reactivos que se han utilizado durante la disgregación de la muestra puede que contengan el elemento o la sustancia que se desea analizar. En este caso la concentración real en la celda será mayor y la señal resultante será igualmente mayor.

Estos dos casos, muy frecuentes y que se pueden dar simultáneamente, tienen como resultado práctico final el que la curva de calibración real no pasa por el origen de coordenadas. Para corregirlo se utilizan dos métodos uno, más general, es el de utilizar un blanco que consiste en preparar una muestra (realizando todos los pasos que deberán seguir las demás muestras (extracción, disgregación, etc.) pero sin añadir muestra al principio. La señal correspondiente a este blanco estaremos seguros que corresponderá a una concentración cero del elemento o sustancia en la muestra (de hecho no existe muestra en el blanco).

El otro método, más indicado para cuando se trata de problemas de interferencia con el disolvente o matriz, consiste en analizar únicamente el disolvente o la matriz puros y restarle la señal a la obtenida del análisis de la muestra. Es decir considerarla como la señal correspondiente a concentración cero. Esto es lo que permiten realizar, de una forma constante, los espectrofotómetros de doble haz.

6. 1. SENSIBILIDAD Y LIMITES DE DETECCION

La sensibilidad de un método analítico o de un instrumento puede definirse como la razón entre el cambio en la señal "S" y el cambio en la cantidad o concentración "c" que se está midiendo:

$$\frac{dS}{dc} \quad \text{o} \quad \frac{\Delta S}{\Delta c}$$

Esta cantidad representa la pendiente de la curva de calibración y depende en gran parte de las condiciones experimentales. La sensibilidad máxima que puede dar un método generalmente se designa en términos de límites de detección, definidos como la cantidad (o concentración) de una sustancia para la cual una señal analítica se hace tan pequeña que no permite una indentificación inequívoca. Para una determinación cuantitativa la cantidad necesaria es mayor.

La concentración mínima limitante, C_m , puede definirse en términos de la razón señal-ruido, S/N, en donde S es la magnitud de la señal deseada y N la señal del ruido (falsa) que resulta del error accidental inherente al sistema. El valor requerido de C_m se obtiene de la concentración para la cual la razón S/N está dada por:

$$\frac{S}{N} = \frac{t\sqrt{2}}{\sqrt{n}}$$

en donde t es el valor estadístico -t- (de Student) y n el número de pares de lecturas tomadas (es decir, una lectura para el testigo o el ruido de fondo y otra para la muestra).

La señal producida por una concentración inferior a C_m , tiene mayor probabilidad de pertenecer al ruido que de ser señal; por lo tanto, estadísticamente no sería identificada como tal.

Existe un método muy sencillo para disminuir la concentración mínima que podemos medir con un instrumento. Consiste en realizar barridos (mediciones) sucesivos e ir sumando las señales. El ruido al ser aleatorio se irá compensando mientras que la señal se irá sumando y siendo cada vez mayor en relación al ruido. Esta forma de trabajar exige poder realizar muchas medidas en muy poco tiempo, en los métodos espectroscópicos esta rapidez se consigue registrando todo el espectro utilizado de una sola vez, por medio de un interferómetro. En estos casos los equipos se distinguen por añadir a su nombre la coletilla de "por Transformada de Fourier" que es el método matemático que permite reproducir el espectro a partir del interferograma. En estos casos también se añaden a sus siglas las letras FT.

Debe tenerse mucho cuidado con las comparaciones clásicas, entre límites de detección de diferentes técnicas para distintos elementos. Suelen estar referidos a casos límite, cuando no hay interferencias, y los procedimientos de disgregación y preconcentración tampoco suelen ser comparables.

6. 2. PRECISION y EXACTITUD

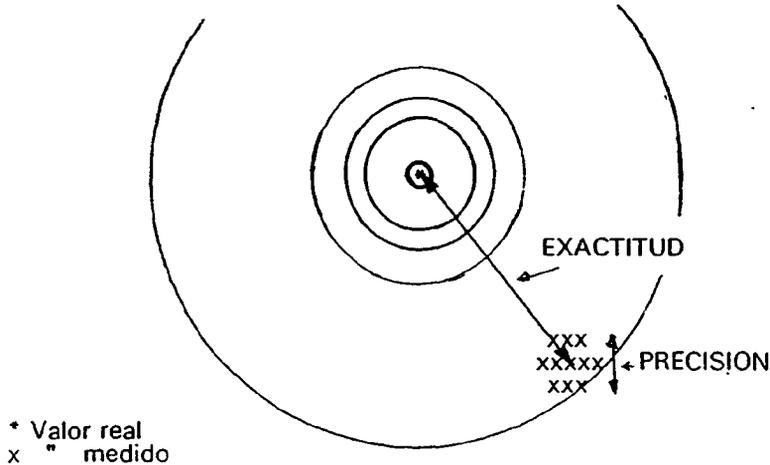
Esta cantidad se mide inversamente a la desviación típica relativa (s_{rel}). Cuanto más pequeño sea el valor de s , mayor será la precisión. Está íntimamente ligada a la exactitud, que es la aproximación a la concordancia entre el resultado observado y el valor conocido o "verdadero".

La precisión de la medida puede mejorarse replicando (repetiendo) las determinaciones. No obstante, la comparación con las referencias (patrones) no mejora la precisión del análisis, pero puede mejorar la exactitud, que nunca será mejor que la de los patrones de referencia.

En los métodos de análisis normalizados (UNE, ASTM, ISO, ...) se utilizan dos conceptos: **REPETIBILIDAD**, que es la precisión del método cuando el mismo operario, en el mismo laboratorio y con el mismo instrumental analiza la misma muestra; y

REPRODUCTIBILIDAD que es la precisión del método cuando se analiza la misma muestra en laboratorios distintos. Este último concepto se acerca algo al de exactitud respecto al valor real de la muestra utilizada y exige la homogeneización de los patrones utilizados por distintos laboratorios.

En algunos casos, como los espectrofotómetros de doble-haz que se verán más adelante, puede aumentarse la precisión, ya que la escala completa del aparato puede aplicarse a la medida de la diferencia entre dos magnitudes cercanas, en vez de a la distancia de cada magnitud desde cero.

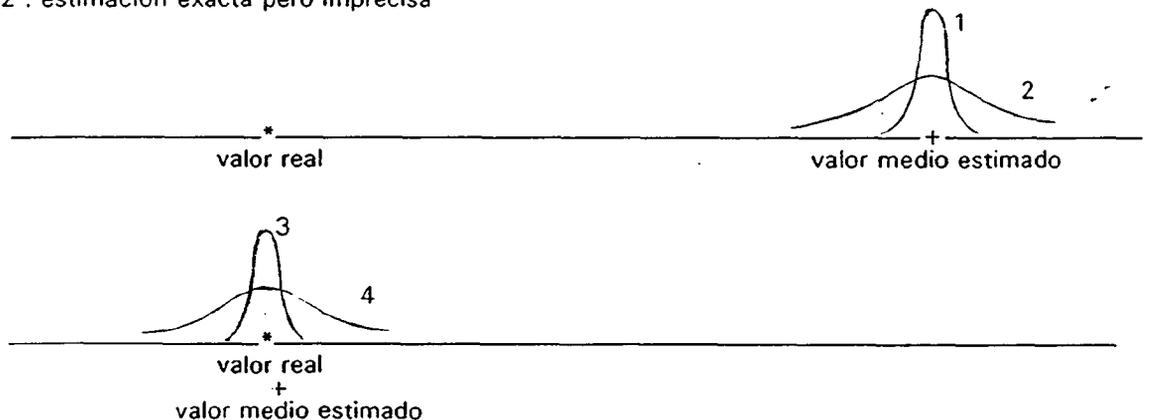


Es necesario tener presente que si bien se puede llegar a conocer la precisión y exactitud del resultado obtenido para una muestra no ocurre así con el problema que se pretende estudiar.

Si deseo conocer cual es el contenido en un compuesto X en un suelo no puedo analizar todo el material que lo compone y por lo tanto no puedo conocer el valor real. El valor obtenido será más exacto cuanto más representativas sean las muestras que se analicen del total del yacimiento. Si no puedo conocer el valor real tampoco la exactitud. Por lo tanto tendré que utilizar estimadores estadísticos de la exactitud.

No siempre es necesario que una medida analítica sea exacta y precisa. En el gráfico siguiente, se muestra el resultado de cuatro métodos distintos de estimación del valor medio:

- 1 : estimación inexacta pero precisa
- 2 : estimación inexacta e imprecisa
- 3 : estimación exacta y precisa
- 2 : estimación exacta pero imprecisa



En una campaña de detección de zonas con contenidos anómalos en un elemento, zonas contaminadas, lo que voy buscando es detectar que zonas tienen más cantidad que otras. Por lo tanto, el valor real no me interesa, tan solo valores relativos (es decir la medida no tiene que ser exacta). No obstante, la precisión deberá ser lo suficientemente buena para que me permita diferenciar entre valores tan próximos como mi objetivo exija. Por ejemplo, en medio ambiente, si estoy midiendo Cd necesitaré detectar diferencias de hasta 1 ppm, mientras que si estoy midiendo Cu, solo necesitaré detectar

diferencias en torno a 50-100 ppm. Vemos entonces que en este caso la precisión si es un factor que me condicione la aplicabilidad o no de un método. Entonces los pares de opciones 1 - 3 y 2 - 4, serían equivalentes.

Por último, si una vez detectada la zona contaminada, de su contenido real se pudiese derivar una sanción o una decisión económica; la medida tendría que ser precisa y exacta. Solo la opción 3 sería válida.

7. CLASIFICACION DE LOS METODOS DE ANALISIS

El análisis químico proporciona información sobre la composición de una muestra. Algunos análisis dan resultados de tipo cuantitativo y aportan información útil en la que pueden reconocerse especies atómicas o moleculares, deducirse características estructurales de las mismas o reconocer en la muestra la presencia de determinados grupos funcionales. Otros análisis son de tipo cuantitativo; en estos los resultados se representan como datos numéricos y se expresan como porcentaje, partes por millón o miligramos por litro. En ambos tipos de análisis la información necesaria se obtiene por medio de la medida de una propiedad física que se relaciona en forma característica con él o los componentes de interés.

Las propiedades que se utilizan para conocer la composición química de la muestra pueden denominarse señales analíticas. Como ejemplo de este tipo de señales cabe citar la emisión o la absorción de la luz, la conductancia, el peso, el volumen y el índice de refracción, pero el problema viene dado porque casi ninguna es exclusiva de una especie dada. En consecuencia, en casi todos los procedimientos analíticos es necesario realizar una separación previa. En algunos casos, esta etapa consiste en la separación física de los componentes químicos individuales que están presentes en la muestra antes de la generación de la señal analítica. En otros casos se genera y se observa la señal en la muestra total, más tarde se aísla o se separa la señal deseada.

7. 1. DIFERENTES TIPOS DE METODOS ANALITICOS

En la tabla 2-1 se enumeran las señales más comunes que se utilizan con fines analíticos. Obsérvese que las primeras seis corresponden a la emisión de radiación o bien a la interacción de ésta con la materia. Las tres siguientes son eléctricas: por último las cinco finales, son de naturaleza variada y se presentan como un solo grupo. También se enumeran en la tabla los nombres de los diferentes métodos analíticos basados en dichas señales.

Tabla 2-I: Algunas señales analíticas

SEÑAL	METODOS ANALITICOS basados en la medición de la señal
Emisión de radiación	Espectroscopia de emisión (rayos X, ultravioleta, visible), fotometría de llama, fluorescencia (rayos X, ultravioleta, visible), métodos radioquímicos
Absorción de radiación	Espectrofotometría (rayos X, ultravioleta, visible, infrarrojo); colorimetría; absorción atómica, resonancia nuclear magnética y espectroscopia de resonancia espín electrón
Dispersión de radiación	Turbidimetría, nefelometría, espectroscopia Raman
Refracción de radiación	Refractometría, interferometría
Difracción de radiación	Rayos X, métodos de difracción electrónica
Rotación de radiación	Polarimetría, dispersión óptica rotatoria y dicroísmo circular
Potencial eléctrico	Potenciometría, cronopotenciometría
Corriente eléctrica	Polarografía, amperometría, coulombimetría
Resistencia eléctrica	Conductimetría
Razón masa a carga	Espectrometría de masas
Velocidad de reacción	Métodos cinéticos
Propiedades térmicas	Conductividad térmica y métodos de entalpía
Masa	Análisis gravimétrico
Volumen	Análisis volumétrico

Es interesante destacar que hasta el año 1920 la mayoría de los análisis se basaban en las últimas dos señales enumeradas en la tabla II, o sea masa y volumen. Por este motivo, los métodos gravimétricos y volumétricos se conocen como métodos clásicos de análisis, a diferencia de los demás procedimientos que se denominan métodos instrumentales. Pocas características distinguen claramente los métodos instrumentales de los clásicos, más allá de la cronología de su desarrollo. Algunas técnicas instrumentales son más sensibles que las técnicas clásicas.

Además de los métodos enumerados en la segunda columna de la tabla, existe otro grupo de métodos analíticos que se utilizan para resolver y separar compuestos estrechamente relacionados. Los métodos comunes de separación comprenden: la cromatografía, destilación, extracción, intercambio iónico, cristalización fraccionada y precipitación selectiva. Después de la etapa de separación se utiliza generalmente una de las señales enumeradas en la tabla para completar el análisis así, por ejemplo, se ha utilizado la conductividad térmica, el volumen, el índice de refracción y la conductancia eléctrica en combinación con los diferentes procedimientos cromatográficos.

ANALISIS QUIMICO DE COMPUESTOS ORGANICOS

De la complejidad analítica que puede representar la caracterización en Medio Ambiente, da una idea los resultados obtenidos en un ejercicio de intercalibración realizado, entre los años 1978 y 1984, en EEUU. Si se agrupan los diferentes parámetros analíticos en cinco grupos: a) biológicos, b) físico-químicos (pH, salinidad,...), c) metales, d) orgánicos y e) pesticidas. Clasificando a los laboratorios según sus resultados en: excelentes, aceptables y falsos; los resultados para cada grupo, fueron los siguientes: para los grupos a) y b) cerca del 90% de los laboratorios eran excelentes, para el grupo c) únicamente el 60% y, para los grupos d) y e), bajaba al 50% y 40% respectivamente. El resto se repartía aproximadamente en partes iguales entre las otras dos categorías. Estos datos, recogidos de las Jornadas sobre Control de Calidad de las medidas analíticas relacionadas con el medio ambiente, ilustran claramente sobre los problemas que pueden surgir el caracterización de los efluentes líquidos.

De los datos anteriores, se deduce la mayor dificultad de la caracterización de los contaminantes orgánicos que de los inorgánicos.

4. CONTENIDO TOTAL EN MATERIA ORGANICA

Suele ser la primera cuestión que se plantea, relacionada con el análisis orgánico, cuando se desea caracterizar un suelo.

Normalmente esta pregunta se contesta de una forma indirecta, por medio de su contenido en Carbono Orgánico Total (TOC). Esto es así ya que como se verá esta determinación es realizable directamente en un equipo de análisis instrumental. Tan solo es necesario corregir el CO_2 procedente de la descomposición de los carbonatos lo que se consigue mediante un ataque previo de la muestra por HCl.

Su análisis directo exige el aislamiento de la materia orgánica, lo que según se vió en 3.3.2.- es muy laborioso, ya que de hecho significa el ataque y destrucción de la fracción inorgánica de la muestra. Además es una determinación muy imprecisa por lo que tan solo está indicada en aquellos casos en los que se quiera caracterizar en detalle dicha fracción orgánica.

La determinación del TOC, se realiza en un analizador elemental que, normalmente dará en el mismo análisis los contenidos en carbono, hidrógeno y nitrógeno.

4.1.- ANALISIS ELEMENTAL

4.1.1.- Carbono, Hidrógeno y Nitrógeno

La determinación, únicamente, del contenido en Carbono e Hidrógeno es lo que se conoce como análisis elemental.

Desde el punto de vista analítico, es importante señalar que el análisis elemental de un suelo exige un mínimo de unos 30 mg de muestra para que sea representativa. Esto invalida el uso de la mayor parte de los equipos de análisis ya que no suelen admitir más de 1 mg de muestra para análisis. Los más indicados son los equipos específicos para análisis de carbón.

Otro aspecto a tener en cuenta, es el hecho de que el contenido en Carbono e Hidrógeno se determina por combustión total de la materia orgánica y midiéndolos como CO_2 y H_2O . Por lo tanto, el agua presente en la muestra puede ser interpretada como Hidrógeno, por lo que es imprescindible, antes de utilizar los datos, asegurarse de que está hecha la corrección pertinente. Igual ocurre con el CO_2 procedente de la descomposición de los carbonatos.

Con la mayoría de los equipos utilizados en el análisis elemental también se puede obtener el contenido en cenizas. Este dato no se corresponde exactamente con el determinado según Normas, ya que las condiciones del ensayo son mucho más oxidantes, pero si da una estimación del porcentaje de fracción mineral que puede resultar muy interesante, sobre todo, cuando no se dispone de más datos.

Actualmente los mismos equipos dan el contenido en Nitrógeno junto con los del análisis elemental clásico; el método utilizado es el mismo oxidan el nitrógeno contenido en la muestra y lo determinan usualmente por infrarrojos.

4.1.2.- Azufre

Existen equipos que permiten determinar el contenido total en azufre de un carbón de una forma barata, precisa y rápida, mediante su combustión y posterior medición como SO_2 . El problema de esta determinación es que algunos sulfatos, estables en las condiciones del ensayo, no se decomponen, permaneciendo en las cenizas y por lo tanto no son medidos como fuente de azufre en la muestra.

Cuando se sospeche que el suelo es rico en sulfatos, es conveniente analizar las formas de azufre (pirítico, sulfato y orgánico) en especial el sulfato que es de fácil determinación (disolución y precipitación como sulfato de bario).

4.1.3.- Oxígeno

Aunque existen métodos específicos para la determinación del contenido en Oxígeno, el método más utilizado es el de determinación por diferencia:

$$\%O = 100 - [(\%C) + (\%H) + (\%N) + (\%S)]$$

Esta forma de cálculo deriva de suponer que la materia orgánica está compuesta únicamente por C, H, N, S y O. Pero, además, la expresión anterior supone que el 100% es materia orgánica. Esto exige, tal como se verá al final que dicha expresión solo será válida en base seca total exenta de materia mineral (STEMM).

Por lo tanto, la fiabilidad del resultado obtenido dependerá del error que introduzcamos en el cambio de base (que se tratará más adelante) y de la bondad de todos los resultados que intervienen en el cálculo. No obstante, existe abundante literatura donde se demuestra que el error cometido es menor que en su determinación directa.

1.4.- Humedad

Es necesario conocerla para la corrección del análisis elemental. En un suelo, la humedad se presenta de cuatro formas diferentes:

- a) Humedad Superficial: Es un agua externa, retenida como una fina película que recubre la superficie de las partículas.
- b) Humedad Higroscópica: Es el agua retenida en el interior de los capilares de la materia orgánica.
- c) Humedad de Descomposición: Es el agua incorporada en algunos compuestos orgánicos.
- d) Humedad mineral: Es el agua que forma parte de la estructura cristalina de las arcillas y otros minerales presentes en el suelo.

El problema que introduce la humedad en los análisis es su alta variabilidad.

La más variable es la superficial ya que depende de las manipulaciones que haya sufrido y que en muchos casos llegan hasta el riego directo. La humedad higroscópica, aunque en menor medida, también varía en función de las condiciones ambientales (presión, temperatura y humedad relativa) del laboratorio donde se determine.

Normalmente las muestras, antes de ser analizadas, se estabilizan a peso constante en las condiciones del laboratorio. La humedad perdida, o ganada, hasta ese momento es la superficial; la higroscópica es la que resta en ese momento, determinada por calentamiento a 105°C (o por extracción con disolventes orgánicos cuando se trata de suelos con riesgo de oxidación o de pérdida de compuestos volátiles). Las de composición y mineral no se terminan y tienen menor importancia, ya que su variabilidad dentro de su fracción correspondiente es muy baja.

5. MÉTODOS DE EXTRACCIÓN

5.1.- EXTRACCIÓN CON DISOLVENTES

Se realiza por medio de un equipo denominado "Soxhlet" de extracción en continuo. La extracción se realiza por disolución de la fracción soluble en un disolvente orgánico. El disolvente más la fracción soluble retorna al frasco de destilación de donde el disolvente puro, destilado, es reenviado sobre la muestra y continua arrastrando los compuestos orgánicos solubles.

El resultado final de esta extracción es un volumen de disolvente que, aún dependiendo de la cantidad de muestra, suele ser de unos 250 cm^3 , conteniendo todos los compuestos orgánicos solubles en el disolvente utilizado.

El siguiente paso dependerá del tipo de análisis que se desee realizar. Se pueden contemplar varios casos:

- a) Se desea conocer el contenido en familias de compuestos que se caracterizan por ser solubles en un determinado disolvente específico.

En este caso basta con utilizar dicho disolvente específico en la extracción. Posteriormente se evapora y el residuo se pesa y se refiere al peso total de la muestra de partida. Por ejemplo este sería el caso de las grasas y aceites.

- b) Se desea conocer el contenido en familias de compuestos que no poseen un disolvente específico.

En este caso, en la extracción, además de la familia de compuestos que se desea analizar, se extraerán

otras familias de compuestos que será preciso retirar. Para ello se utilizará, generalmente, la cromatografía en columna. Es decir, el resultado de la extracción se pasará por una columna cromatográfica que separará las diferentes familias permitiéndonos aislar la que se desea analizar.

c) Se desea conocer el contenido en compuestos individuales aislados.

Para ello es necesario considerar previamente uno de los compuestos anteriores según que la familia que pertenezca al compuesto pertenezca al grupo a) o b). Una vez aislada y concentrada su familia, será necesario recurrir generalmente a cromatografía de gases (GC) o de líquidos (LC) para su separación individual del resto de los componentes de su familia. Antes es necesario separar el disolvente ya que las cantidades utilizadas en estos análisis es mínima, del orden de μl .

5.1.- EVAPORACION

Una vez que se han separado las diferentes familias en cualquiera de los supuestos a), b) o c) anteriores, es necesario reducir o eliminar el volumen de disolvente utilizado.

Para ello se puede utilizar un método directo, calentando y arrastrando en una corriente de aire o de un gas inerte. Este método tiene los siguientes inconvenientes:

- En el caso de que los compuestos que se desea analizar sean volátiles, pueden ser arrastrados y eliminados de la muestra.
- En el caso de que el disolvente utilizado sea tóxico este saldrá a la atmósfera.
- Se pierde el disolvente que, aunque no sea tóxico, si suele ser caro.

Por todo ello se suele utilizar el rotovapor que es un equipo de evaporación que funciona como sistema cerrado, por lo que se recupera el disolvente, y en el que se puede controlar la temperatura. Además, permite trabajar a vacío, con lo que disminuye la temperatura de evaporación, y al girar facilita la evaporación y reduce el tiempo empleado.

6. METODOS DE SEPARACION Y ANALISIS

6.1.- CROMATOGRAFIA

La cromatografía es una técnica de separación en la que los componentes a separar se distribuyen entre dos fases, una de las cuales constituye un lecho estacionario de gran desarrollo superficial y la otra es un fluido que pasa a través o a lo largo del lecho estacionario.

Según esto la separación de los componentes de una mezcla por cromatografía se basa en el reparto de los componentes entre dos fases:

La fase móvil es un fluido que generalmente se usa como portador de la mezcla y después de la separación puede o no realizar la misma función con los componentes separados.

La fase estacionaria puede ser un sólido o un líquido dispuesto sobre un sólido que actúe como soporte, de gran desarrollo superficial. Su misión es la de retener diferencialmente a los distintos componentes de la mezcla a resolver.

Esta retención diferencial de los componentes de la mezcla puede tener su origen en fenómenos de adsorción o fenómenos de absorción.

6.1.1.- Cromatografía de gases

En la cromatografía de gases (GC) la fase móvil es un gas inerte que actúa como gas portador de la mezcla de gases a separar. La fase estacionaria puede ser un sólido con lo que la retención selectiva de los componentes de la mezcla se llevará a cabo mediante fenómenos consecutivos de adsorción-desadsorción, o un líquido depositado sobre un soporte sólido en cuyo caso los fenómenos son de absorción y desabsorción.

La velocidad con que se mueve cada uno de los componentes de la mezcla de gases a través de la fase estacionaria arrastrado por el gas portador será distinta por lo que cada uno de ellos abandonará la fase estacionaria a un tiempo diferente, separándose.

Su utilización real es SEPARAR y MEDIR los componentes de una mezcla gaseosa o líquida si ésta puede ser vaporizada en las condiciones que requiera cada aparato. Otra de las características de la cromatografía de gases es la posibilidad de utilizar muy poca cantidad de muestra (de 0,1 a 50 μl de un líquido es una cantidad normal).

* La columna cromatográfica: La fase estacionaria en cromatografía de gases se dispone en el interior de una columna. La columna cromatográfica es un tubo de vidrio o metal (acero inoxidable, cobre, aluminio, etc.), con una longitud que oscila entre 0,5 y 200 metros, y cuyo diámetro interior puede variar desde 0,1 hasta 50 mm., según el tipo de columna.

La forma más usual de hacer cromatografía de gases es utilizando un líquido como fase estacionaria; recibe entonces el nombre de cromatografía gas-líquido (CGL). También se utilizan adsorbentes, dando lugar a la cromatografía gas-sólido (CGS), pero en mucho menor proporción.

* Detectores: Los detectores empleados en cromatografía de gases, miden la variación de concentración de las sustancias eluidas en el seno de un gas portador, y la mayoría de ellos nos ofrecen una señal eléctrica proporcional, fácilmente medible y registrable en función del tiempo.

Los detectores se pueden clasificar de diversas maneras siendo las clasificaciones más utilizadas las que los dividen en : detectores universales y específicos, y detectores destructivos y no destructivos.

Los más utilizados son: detector de conductividad térmica, detector de ionización de llama y detector por captura de electrones.

Detector de conductividad térmica (TCD): Es un detector universal (dentro del alcance relativo de esta denominación ya que no existe ningún detector realmente universal) y no destructivo.

Este detector se basa en que la temperatura alcanzada por un hilo metálico depende de la "conductividad térmica" del gas que la rodea y de que la resistencia de dicho hilo es función de su temperatura. Dichos hilos se conectan mediante un puente de Wheatstone y la diferencia de resistencia es convertida en una débil f.e.m. que es amplificada y registrada.

Detector de ionización de llama (FID): Es un detector destructivo (destruye la muestra en el ensayo) y específico para los productos orgánicos. Su sensibilidad es unas 1000 veces mayor que la del detector de conductividad térmica. Esquemáticamente su funcionamiento es como sigue:

El gas que ha atravesado la columna es mezclado con hidrógeno y ambos son quemados, siendo el oxígeno del aire del comburente. En la llama producida tiene lugar la IONIZACIÓN DE LAS MOLECULAS del componente que llega a ese momento. Esta ionización es posible medirla instalando dos electrodos (uno el mechero y otro una placa en contacto con la llama) entre los que previamente se ha establecido una diferencia de potencial. Entre ambos electrodos se establece una corriente, proporcional a la ionización de la llama) que puede ser amplificada, medida y registrada.

Detector por captura electrónica (ECD): Este detector, de alta sensibilidad, es específico de los compuestos halogenados y por ello muy empleado en el análisis de los pesticidas organo-clorados. Es un detector no destructivo. El efluente de la columna cromatográfica es conducido a través de una cámara de ionización, que está sujeta a un flujo constante de electrones provenientes de un radicisótopo instalado permanentemente (las fuentes más usadas son: una lámina de titanio con titrio adsorbido y el ^{63}Ni . Ambas son fuentes de radiaciones β puras, lo que evita fácilmente el peligro de radiación)

* **Análisis cualitativo:** El tiempo de retención de una sustancia es **CARACTERISTICO** de ella, bajo un determinado número de condiciones instrumentales, pero **NO ES ESPECIFICO**, por lo que debe preverse que la señal obtenida puede corresponder a más de una sustancia. Para determinar con mayor exactitud la sustancia causa de la señal, podemos emplear una segunda columna de polaridad diferente. No obstante, si queremos conocer con certeza la sustancia que causa la señal tendremos que recurrir bien a alguna reacción característica de dicha sustancia (cambio de color o formación de un precipitado por burbujeo o en una disolución etc.) o, lo que es más utilizado, a la instalación de un espectrómetro de masas en serie que realice el análisis cualitativo de la sustancia.

* **Análisis cuantitativo:** Para que sea posible el análisis cuantitativo, es necesario que la respuesta del detector sea lineal con la concentración. Otro requisito para un correcto análisis cuantitativo es que con la columna utilizada y con sus condiciones de trabajo del cromatógrafo (temperatura del horno y velocidad de flujo del gas portador) se logre una buena resolución. Cuando dos picos se solapan es necesario aplicar aproximaciones.

6.1.2.- Cromatografía de líquidos

La cromatografía de líquidos (LC) tuvo un desarrollo más lento que la de gases ya que había problemas técnicos (asegurara un flujo reproducible y continuo era mucho más facil en el caso de gases que de líquidos). No obstante presenta ventajas importantes en algunos casos ya que, a diferencia de la cromatografía de gases, no exige altas temperaturas ya que la muestra atraviesa la columna como liquido. Esto es importante en el análisis de muestras estables con la temperatura y en el caso de que se deseen analizar iones (cromatografía iónica).

6.1.3.- Cromatografía de columna

La fase fija se dispone en el interior de una columna, generalmente de vidrio, mientras que la fase móvil es un disolvente que se adiciona en la cabeza de la columna. La muestra se adiciona en cabeza de la columna mezclada con algo de disolvente. Cada familia de compuestos tardara un determinado tiempo, en función de la longitud de la columna y de las características de las fases fija y móvil utilizadas, en atravesar la columna y salir por el extremo inferior. Normalmente las columnas no se calibran en tiempos de retención sino en volumen de disolvente que es necesario que pase para que arrastre una determinada familia. De esta forma es facil recoger separadamente las diferentes familias de compuestos en la salida de la columna.

6.1.4.- Cromatografía en capa fina

El adsorbente se encuentra adherido a una placa constituyendo sobre él una capa fina. Una pequeña cantidad de la muestra a analizar, una "mota", se sitúa sobre la capa fina. la placa se introduce en un disolvente sin que toque a la "mota" aunque a poca distancia de ella. El disolvente es absorbido por el adsorbente por capilaridad y en su camino arrastra los componentes de la muestra a velocidad diferente separándolos entre sí, al cabo de un cierto tiempo. Es más laboriosa que la cromatografía en columna y solo se utiliza cuando la cantidad de muestra es demasiado pequeña.

6.2.- ESPECTROMETRO DE MASAS

El funcionamiento del espectrómetro de masas (MS) consiste en la ionización de la muestra, la aceleración de los iones en un campo eléctrico y su separación según la distinta relación masa/carga.

Tanto la ionización de la muestra como la separación según la relación masa/carga, se pueden conseguir utilizando distintos dispositivos y distintas propiedades de la materia. No obstante, el método de ionización más utilizado cuando se trata de muestras orgánicas es el bombardeo de la muestra por electrones energéticos.

El bombardeo de moléculas neutras por electrones energéticos provoca no solamente su ionización, por desprendimiento de electrones de la molécula, sino también su fragmentación por ruptura de enlaces. El análisis de los gases y de los productos vaporizables, por este método, se basa en la fragmentación de las moléculas producidas en el transcurso de su ionización.

Actualmente su uso es imprescindible cuando se trata de analizar mezclas complejas (productos de una refinería, pesticidas, etc.) utilizándolo en serie con un cromatógrafo de gases (GC-MS) que previamente separa los distintos componentes de la mezcla. El espectrómetro de masas es utilizado para la identificación (análisis cualitativo) de cada componente.

En estos casos se utilizan otros tipos de analizadores de masas, más sencillos y con un menor poder de resolución. Este tipo de analizadores, más baratos y menos voluminosos, son:

ANALIZADORES DE MASAS DE TIEMPO DE VUELO: En ellos el analizador de masas está constituido por un simple tubo derecho de unos 40 cm. y la separación se basa en la diferente velocidad (diferente tiempo de recorrido) de los iones monoenergéticos emitidos intermitentemente en impulsos de aproximadamente 1 μ s. La resolución es del orden de 500 y ha sido construido para rangos de masas de hasta 1.200 u.m.a.

FILTRO TETRAPOLAR O ESPECTROMETRO CUADRIPOlar: En este caso la separación de los iones se realiza mediante un campo eléctrico establecido entre cuatro varillas metálicas paralelas al eje del haz y dispuestas regularmente alrededor de su eje.

Para una frecuencia dada los iones de una masa determinada, bien definida, son animados de un movimiento oscilatorio de amplitud limitada, mientras que los otros se alejan cada vez más del eje óptico y terminan neutralizándose al contacto con las varillas. El barrido del espectro se realiza modificando progresivamente la frecuencia del campo eléctrico. Son aplicables hasta valores de números de masa de varios cientos y alcanzan una resolución de 400 a 500.

FILTRO MONOPOLAR: Derivado del mismo principio que el anterior.

ESPECTROMETRO DE TRAYECTORIA CICLOIDAL: Es este espectrómetro un campo eléctrico y un campo magnético homogéneos y perpendiculares uno al otro permiten obtener, teóricamente, una doble focalización perfecta para todas las masas.

6.3.- ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJOS

La espectroscopia de infrarrojo (IR) tiene amplias aplicaciones en análisis cualitativo y cuantitativo. Su principal utilización ha sido la identificación de compuestos orgánicos. En este caso es importante señalar que solo es aplicable cuando se trata de compuestos puros. En el caso de mezclas complejas lo único que permite analizar es los diferentes tipos de enlace existentes.

Una de las limitaciones de los espectrofotómetros convencionales para el infrarrojo es su respuesta inherentemente lenta. Se necesitan aparatos de alta velocidad para poder ser conectados en serie con otros equipos; así se puede obtener el espectro de absorción del efluente de un cromatógrafo de gases en tiempo real, cuando se eluye, en vez de hacerlo en las fracciones que se recogen separadamente.

La manera más obvia para lograr un aumento en la velocidad consiste simplemente en ajustar un espectrofotómetro convencional para que corra más rápido. Esto trae como consecuencia una considerable pérdida de resolución en los espectros obtenidos, por lo que la identificación es mucho menos segura.

El problema de la velocidad puede solucionarse con el uso de un interferómetro. Cualquier combinación de frecuencias con sus amplitudes correspondientes producirá un interferograma único que contendrá toda la información espectral de la radiación original. Desde un punto de vista matemático, el interferograma es la transformada de Fourier del espectro, de modo que la tarea de la computadora consiste en aplicar la transformada inversa de Fourier.

La espectroscopia interferométrica o transformada de Fourier tiene una gran ventaja sobre las técnicas convencionales, pero la más importante es su rapidez de barrido; se identifica con las siglas (IR-FT).

SOIL BIOREMEDIATION

Christine Pennerstorfer, Edith Bauer and Rudolf Braun

Institute of Applied Microbiology, University of Agriculture and Forestry, Nußdorfer Lände 11,
1190 Vienna/Austria

Soil the fundament of life

Soil is the surface of the earth, formed by a long process of weathering. It consists of a mineral and an organic part, is filled with water, air and a lot of living organisms. It is the main fundament of agriculture and forestry and therefore of life. Soil functions are various. It is responsible for the production of food and raw materials, it is a puffer against different environmental influences, it serves as a filter in order to produce clean groundwater, it is a matrix for the accumulation of pollutants, a reservoir for water and the living space for microorganisms and higher developed organisms. Soil is an essential good worth protection.

Recognizing the need for information and an update of the state of soil survey, the European Community in December 1989 organized a meeting of representatives of the chief Soil Survey organization in the EC at the Soil Survey and Land Research Centre, Silsoe, UK. It can be concluded that informations available on soils within the EC vary greatly from country to country. Together with water, soil represents the most important natural resource in the EC. All collected informations are fundamental to future land use and environmental protection (Hodgson, 1991). By order of the Food and Agricultural Organization of the United Nations (FAO) a World Soil Resources Map, at 1:25.000.000 scale, was prepared from soil scientists in most countries in order to promote a wider appreciation of soil distribution and to encourage the use of internationally recognized names for different soils (FAO, 1991). This till now remains the only world map of soils and no other systematic thematic map exists at this scale.

Harmful influences on soil

During the last decades soils are disturbed and influenced in a negative way by many means. The main factor influencing soil quality and soil losses is erosion mainly due to intensivation of agricultural land use. Under Austrian climatic conditions for example soil erosion can reach up to 8 tons soil / 1.000 m² and year, corresponding to 5 mm soil loss per year (UBA, 1988). Formation of a 5 mm soil layer in a natural way requires between 250-500 years.

Soils and mostly as a consequence groundwater are contaminated by past and ongoing inputs of contaminants due to a multitude of agricultural, industrial and domestic activities. Fertilizer and pesticide application, input of SO₂ and NO_x, hydrocarbons, dioxines and heavy metals from the air due to traffic, industrial emissions and incineration, the existence of abandoned unsecured waste sites and hazardous landfills, accidents with dangerous substances, pollutants derived from industry, sludges, fly ashes and waste water are some of the origins of contaminated sites and groundwater.

Contamination degree is different in dependence on local conditions. According to the Federal Environmental Minister of Germany (Töpfer, 1991) the application of pestizides in eastern Germany for

example is two times higher compared to the western Bundesländer related to the area. Predominantly halogenated pollutants can get accumulated within the soil (Hassall, 1990), some are washed out into the groundwater. Retardation potential for example of a natural soil after an accident with oil is between 5 to 25 g oil per kg soil (Eikelboom, 1989). One cubic metre of hydrocarbons can poison 1 million cubic metres of groundwater. The use for drinking purposes is impossible after such kind of contamination (Schweisfurth, 1988).

Estimation of damage to soil

The amount of contaminated sites all over the world is just roughly known. Concerning an EC-study about 0,4 % of total area of highly industrialized European countries will have to be remediated (Thome'-Kozmiensky, 1988). Since the reunification of the western and eastern part of Germany on October 3rd 1990 the registration of areas suspected to be contaminated has started in the eastern part of Germany as well. According to personal informations from the Federal Environmental Agency of Berlin (Freier, 1993) as at January 15th 1993 the hazardous waste sites are listed in table 1.

Table 1: Amount of hazardous waste sites in Germany (Freier, 1993)

	Western	Eastern
Amount of counted	68.396	63.052
estimated	160.940	79.533
deposits and former industrial sites		
Contaminated sites	2.757	2.987
due to military and arming activities		

According to Müller (1993) from Eastern Germany latest estimations tell about more than 200.000 contaminated sites within Germany. It is assumed that 10-20 % of these areas have to get cleaned (Müller, 1993). About 75 % of contaminated areas in the eastern part of Germany are still constantly contaminated (Lechner, 1991).

Suspected contaminated sites in the Western Europe countries, in the United States, Canada and Japan are listed in Gieseler (1987). In 1988 30.844 suspected contaminated sites were known within the United States, more than 10.000 sited will have to be remediated (Koepeke, 1987). Besides eastern Germany the amount of contaminated sites in other countries in Eastern Europe is difficult to estimate. Reliable informations are not available.

Sanitation goals mainly determine selection of the remediation technique, remediation time and resulting costs. Besides some approaches e.g. List of Hamburg (Hecht and Bode, 1985) generally accepted values for pollutant concentrations in soil determining hazard for the environment do not exist in Germany. In some countries like the Netherlands (VROM NL, 1988) and Great Britain values were elaborated

concerning the assessment of pollutant concentration in soil and ground water. Those are oriented on country specific conditions. For Austria and for the major part of Europe limiting values do not exist. In practice in Austria assessment of contaminated sites is orientated on limiting values from the Netherlands, in addition elution values with water as a solvent get determined.

A general overview of different approaches to provide limiting values can be found in "Rat von Sacherständigen für Umweltfragen" (1990), SRC (1992) and Bütow et al. (1991). It is an unrealistic target to get "Zero-Emission" or the possibility to restore multifunctional soil characteristics after remediation (Tremmel, 1991). Nobody really knows "How clean is clean enough"? Limiting values should be dependent on the kind of utilization after sanitation.

Decontamination possibilities

Avoidance of contaminations would be an important contribution to soil protection. Polluted sites do exist and have to get remediated. Besides securing, excavation and landfill deposition afterwards is a common practice. Soil sanitation, treatment using different technologies, ranks behind these possibilities. Intensive efforts in soil and groundwater remediation are mainly known from the USA (IWB, 1990; SRC, 1992) and some European countries like the Netherlands, Germany and Austria (Weber, 1991).

In general soil clean-up possibilities can be divided into soil securing and soil sanitation techniques. It has to be mentioned that disposal on landfills and securing techniques are state of engineering, remediation techniques are comparable seldom. Securing techniques require permanent control and if necessary repair. Concerning sanitation techniques it has to be distinguished between thermal, chemical-physical and biological clean-up procedures. Combinations between all are possible and applied. Those techniques can be performed without soil excavation (in-situ) or after excavation of contaminated material near the excavation place (on-site) or after transportation to a central sanitation unit (off-site). Concerning remediation by incineration in the USA mainly mobile plants are in use due to legal situation that prescribes on-site plants (IWB Ingenieurgesellschaft mbH, 1990), in the Netherlands big units are common.

Bioremediation

General

A lot of literature concerning bioremediation represents the beginning importance of these sanitation techniques (Bartha, 1986; Bossert et al., 1984; Huddleston, et al., 1986; Song and Bartha, 1990; Song et al., 1990; Dechema, 1991; Geller, 1991; Cognis, 1992; Probiotec, 1988). In the United States the american "Bioremediation Report" is published monthly by the company Cognis (Santa Rosa, CA, USA). In principle bioremediation uses the natural possibilities of soil microflora to degrade pollutants in soil. Activation and therefore optimization of living conditions of autochthonic flora or supplemented microorganisms is the main target of bioremediation techniques. In a typical "healthy" soil 10^7 - 10^9 microorganisms per g soil can be located (Probiotec, 1988). Many subsurface microorganisms are metabolically diverse, indicated by their ability to degrade many naturally-occurring and industry-related organic compounds (Alexander, 1981).

Fundamentals of bioremediation

Since the end of the last century it is known that microorganisms are able to degrade hydrocarbons and to use these substances as the only source of carbon and energy (Söhngen, 1913; Fuhs, 1961; Davis, 1976; Atlas, 1984). Among bacteria predominantly the species *Pseudomonas*, *Alcaligenes*, *Arthrobacter*, *Micrococcus*, *Nocardia*, *Vibrio*, *Acinetobacter*, *Corynebacterium* and *Flavobacterium*, among fungi and yeasts *Candida*, *Rhodotorula* and *Sporobolomyces* are known to degrade hydrocarbons (Atlas, 1981). Hydrocarbon metabolizing organisms are detectable all over the world. In 1968 Jones and Edington proved that 1-10 % of bacteria within a noncontaminated soil area are able to metabolize hydrocarbons. The possibility of microorganisms to adapt quickly to different living conditions (Herbert and Codd, 1986; Kushner, 1978) is some kind of survival strategy. Adaptation potential to complicated anthropogenic materials is a question of time.

There is evidence for degradability of nearly all organic compounds in optimized laboratory systems (Fuhs, 1961; Bartha and Atlas, 1977; Atlas, 1984; Leisinger et al., 1981; Omenn, 1988; Omenn and Hollaender, 1984; Sharpley and Kaplan, 1976; Lavegeen, 1986; Rochkind-Dubinsky et al. 1987; Andreesen et al. 1990; Shennan and Levi, 1974 and Britton, 1984). Table 2 shows a basic overview of microbial degradability of substances in dependence on structure and chemical characteristics. Heavy metals are not degradable, cyanides fixed within complexes neither, but free cyanides can serve as a source of nitrogen and carbon (Geller, 1991).

Table 2: Degradability of substances by microorganisms (Franzius, 1987)

easy to degrade	Aromatic hydrocarbons, e.g. Benzene, Toluene, Phenol, Kresol, Xylol, Naphthol; Alicyclic hydrocarbons; Alcanes; Polyaromatic hydrocarbons; Inorganic compounds: e.g. Cyanides, Thiocyanate, Sulfur, Sulfide, Thiosulfate; Some chlorinated, aromatic hydrocarbons: e.g. some Chlorobenzoates, Chlorophenoles, Chlorophenoxyacetate, Monochlorotoluene
difficult to degrade	Other chlorinated aromatic hydrocarbons, Nitrophenoles, PCB-Compounds Dioxines, Dibenzofuranes
no biodegradation	Heavy metals

Mainly persistent pollutants in soil are besides heavy metals polychlorinated biphenyls, polycyclic aromatic hydrocarbons and organochloropesticides (LAGA, 1989). In principle persistent substances can be constituents of natural products e.g. lignine, fats and waxes. In table 3 chemical-physical characteristics that define persistence of substances are listed.

Sulfogroups increase persistence more than chlorosubstituents independent of position (Atlas, 1984).

Results of some investigations of subsurface microbial ecology have suggested that metabolism in the subsurface is primarily aerobic rather than anaerobic resulting in carbon-dioxide, water and an increase in microbial biomass. The tendency is not surprising since more energy is obtained through aerobic than anaerobic metabolism (Gottschalk, 1979; Atlas, 1984).

Biodegradation of many soil and groundwater pollutants may occur as mentioned before in the absence of molecular oxygen (Zehnder, 1988). In literature degradation under denitrifying, ferric iron reducing,

sulfate reducing and methanogenic conditions are reported (SRC, 1992; Hutchins, 1991; Lovely et al., 1989; Beller et al., 1992; Grbic-Galic and Vogel, 1987; Parekh et al., 1977; Rosenberg and Gutnick, 1981 and Britton, 1984). Predominantly highly halogenated substances are degraded anaerobically. The higher degree of halogenation the easier anaerobic attack.

Table 3: Chemical-physical characteristics defining persistence (Böhnke et al., 1990)

I. Natural characteristics	size of the molecule and solubility (polarity) benzene- and pyridine-rings (mainly when polycyclic) N-Compounds substituted for 3 times quarternary Carbon-atoms ether-bridges
II. Kind of, amount and arrangement of unphysiological (anthropogenic) bindings and structures	C-Cl and/or C-SO ₃ H-groups (mainly when multiple substituted) 2 and multiple Cl-substituted, aliphatic compounds, aromatic rings and cyclic compounds Chlorosubstituents on a benzene in ortho- or meta-position in dependence on the first substituent
III. Combination of I and II	

Concerning the kind of microbial degradation for example of hydrocarbons the first step in aerobic metabolism is the uptake of oxygen. n-Alkanes can be metabolized by mono-, di- or subterminal attack of oxygen resulting finally in the formation of fatty acids that can easily get degraded within the oxidation cycle of fatty acids within the microorganisms. The longer the n-alkane chain and the more it is branched the more difficult is microbial availability. Experiments in the laboratory scale mainly concentrated on the oxidation of carbon-chains from C₁₀ to C₂₀ (Britton, 1984). The degradation of a C₄₄-alkane is reported in literature (Atlas, 1981).

Aromatic hydrocarbons get oxidized mainly in 3 steps. In the first step the benzene ring is converted into a ringssystem twice hydroxylated by the influence of dioxygenases, phenolic compounds by monooxygenases. Afterwards ring cleavage can take place, cleavage products get incorporated into the microbial metabolism. Degradation of polycyclic compounds is similar, rings are opened successively.

Some substances are degradable only in a cometabolic way (Horvath, 1972; MacFarland et al., 1992). In this case the substance itself does not serve as a carbon-, nitrogen or energy source. Dead-end products due to partial changes within the substances as well as the occurrence of toxic metabolites during the degradation process are reported (Kelley and Cerniglia, 1991). A Dechema working group in Germany is concerned with the development of guidelines in order to test ecotoxicity of pollutants in soil and groundwater.

Degradation limits under real soil conditions

Diversity of spezialized soil microorganisms, adapted to the pollutant, and their degradation potentials allone do not guarantee remediation success. Degradation under natural soil conditions is something quite different compared to optimized laboratory conditions. Degradability in laboratory scale does not implicit degradability under natural conditions in soil (Dechema, 1991).

The basic requirements for aerobic biodegradation at the field scale is besides the presence of indigenous microorganisms the prevalence of acceptable environmental conditions. Bioremediation can be limited by many parameters (Kämpfer and Dott, 1988). It will never be possible to prognosticate microbial elimination efficiency in natural environment in detail, because there are too many environmental factors influencing degradability of a substance.

Factors influencing bioremediation are

-
- spezialized soil microorganisms
 - the presence of oxygen or other electronacceptors
 - the presence of nutrients
 - the availability of a carbon and energy source
 - temperature
 - pH and redoxpotential
 - kind and concentration of the contaminant
 - soil characteristics and humidity
 - toxic substances
-

Environmental conditions within a soil matrix can change within a small area. For total aerobic degradation of 1 ton mineral oil about 3,3 t of oxygen are necessary (Böhnke et al., 1990). For optimized hydrocarbon mineralization a concentration relationship between carbon, nitrogen and phosphor is reported to be 100:10:1 (Geller, 1991). Carbon source is the contaminant, the other nutrients are sometimes limiting values for degradation. Average soil temperature in Europe is about 10 °C, this temperature is below optimum conditions for most microorganisms. Hydrocarbon degrading bacteria prefer pH-values between 7 and 8, fungi prefer acid conditions. Decontamination time and success are dependent on type and concentration of the pollutant and on soil type to a large extent. Microorganisms are dependent on water, it is their living space. Degradation of hydrocarbons can be limited by heavy metals as well (Ripper and Riss, 1988).

Increase in bioremediation efficiency

Bioremediation efficiency can be increased by influencing soil microflora or environmental conditions.

Remediation is carried out with or without additional microorganisms. According to Hanert (1986) activity of autochthonic microorganisms has to be checked before inocuiation. Addition of microorganisms (genetic engineered or not) to soil is discussed controversial (Halvorson et al., 1985; Wolf, 1987; Kanne, 1987; Schüßler, 1987; Cowan et al., 1990; Dott et al., 1989; Salkinoja-Salonen et al., 1991). Genes responsible for hydrocarbon degradation within microorganisms are mainly located on extrachromosomale plasmides (Omenn and Hollaender, 1984; Wellington and Elsas, 1992). Many different genes till now have been identified (e.g. NAH-plamid for naphthaline and TOL for toluene and xylene degradation, both plasmides are transferable). Plasmid-transfer under natural conditions between different species is reported to occur very often (Omenn and Hollaender, 1984; Leisinger et al., 1981). This fact can be exploited in order to construct microorganisms specialized to degrade a multitude of substrates. The first genetically engineered bacterium patented in the USA was destined to degrade hydrocarbons. Chakrabarty (1973) from General

Electric intended to create a "Supermicrobe" able to mineralize a broad range of hydrocarbons that contaminate an area after an accident. Degradative plasmides of different *Pseudomonas* species were transferred to a *Pseudomonas putida* species. Till now no application was reported for these genetically engineered microbes in bioremediation. Because of arising ecological objections the release of genetically engineered microbes maybe will never become state of engineering. In many countries the release of microorganisms has received juridical basis.

Microbial degradation processes can be enhanced by influencing environment predominantly performed by technical means. Optimization steps within on-site remediation plants can be performed very simply. Soil digging is a simple possibility to homogenize the matrix and to bring in oxygen. The addition of various supplements like compost, bark or straw increases soil pore volume. Bio-bed aeration by air or pure oxygen is the automated way of oxygen supply. Optimization procedures for in-situ bioremediation are somehow more difficult, predominantly if contaminated area is located in great depths. Injection lances for homogenous oxygen supply are technically more complicated than nitrate or hydrogenperoxide addition to recirculation water.

Soil irrigation is mostly applied in order to optimize and keep soil humidity on a constant level. Together with irrigation water nutrients, co-cubstrates or additional microorganisms can be added. Changes in soil pH-values are mostly difficult due to the puffering capacity of a soil. Concerning temperature bioremediation time can be decreased by increasing temperature.

The majority of pollutants present in the soil is poorly soluble or insoluble in water, which has an unfavourable effect on the availability including possible contacts with microorganisms. This is called low bioavailability. Soils contaminated with hydrophobic compounds, for example high boiling point distillate petroleum hydrocarbons or polycyclic aromatic hydrocarbons, are difficult to bioremediate. The longer carbon chain components and the multi ring aromatic compounds tend to adsorb to soil particles and therefore do not solubilize into water (where microbes reside), these substances are not available to microbial degradation. Hence, bioavailability is an important factor effecting bioremediation. Many authors dealt with problems of bioavailability (Afferden et al., 1991; Atlas, 1984; Aly and Dautermann, 1992; Morita, 1988; Volkering et al., 1992).

There are some approaches to improve availability by addition of surfactants (Kosaric et al., 1987). A European patent (EP 0 310 005 A1) proclaims the addition of surfactants to soil to increase solubility and therefore availability of pollutants.

Soil itself has big influence on the bioremediation. Adsorption potential of soil particles smaller than 63 μm is much higher compared to larger particles like sand and silt (Dechema, 1991; Wichert, 1991a, Sawhney and Brown, 1989). Sorption to soil is very often described in literature (Rippen et al., 1982; Mihelcic and Luthy, 1991; Santana-Casiano and Gonzales-Davila, 1992; Rijnaarts et al., 1990; Weißenfels et al., 1992). The formation and fate of so called "Bound Residues" is reported in Scheunert et al. (1985).

Concerning all those influencing parameters is getting evident that each contaminated site is a special problem that has to be dealt with. A Dechema working group in Frankfurt, Germany, summarized existing laboratory methods for testing biological degradability and limitations of bioremediation of contaminated soils (Dechema, 1992). Intensive laboratory experiments are necessary in order to reach optimal sanitation

results.

State of engineering of bioremediation

Within the framework of a German Research and Development project (Böhnke et al., 1990) a database was developed about existing treatment technologies for contaminated sites (TERESA register of treatment technologies for contaminated sites). These technologies are documented in a database and in a handbook. General information about bioremediation of excavated soil is given from De Kreuk (1986), Gebhardt (1988) and Rulkens et al. (1985).

As mentioned before intensive laboratory investigations should be precondition for performing bioremediation (Arendt et al., 1988; Püttmann, 1988). According to Hanert from the technical University of Braunschweig (Germany) there are some questions that have to be answered in order to determine bioremediation potential of a contaminated soil (Wichert, 1991a).

1. What about biological conditions within the contaminated area?
2. Does soil respiration indicating microbial activity exist?
3. Are indigenous microorganisms able to degrade the contamination?
4. What are the limits for biodegradation?
5. Which time takes degradation after elimination of limits?
6. What is the possible cleaning effect?
7. Are toxic metabolites created and do they get destroyed during decontamination?
8. Which technical application has to be chosen?

Cost effective sanitation techniques should not be applied when laboratory results indicate biological degradability of contaminants within the polluted soil. Process engineers responsible for bioremediation are mainly concerned with process optimization and problems of compound transfer. Soil homogenization is a fundament for technical controllability.

Bioremediation can be performed in situ, on site or off site. In general bioremediation techniques can be divided into landfarming, bioremediation in heaps (bio-beds) or reactors and in-situ technologies. Traditional spread and till land treatment (i.e. landfarming) has remediated hundreds of thousands of cubic metres of refinery wastes since it was first used in the 1960s (Cognis, 1992). Agricultural machinery is used for treatment of a contaminated soil layer of about 0,5 m height (Thome'-Kozmiensky, 1989). The more developed technique (bio-beds) is bioremediation very similar to composting. Soil is thrown up to a heap and sealed to the ground. The most optimized system consists of many essential parts (Figure 1). Sand or gravel is the bottom layer, including a drainage system. Contaminated soil can be mixed with some organic or inorganic supplements, and is organized to a heap. Aeration tubes guarantee oxygen supply, irrigation optimizes soil humidity, brings in nutrients and in some cases additional microorganisms. Optimized degradation temperature can be guaranteed in summer or reached by increasing surrounding or heap temperature. Seepage water, if existing, can be recirculated with or without treatment in aerated reactors.

Figure 1: Optimized bioremediation system

Bioreactors for treatment of contaminated soils are mainly in use for soils contaminated with volatile pollutants. Reactors can be constructed for soil phase or slurry phase treatment. Waste air from heaps as well as reactors is mostly collected and adsorbed to activated carbon or treated in a biofilter. General information about bioreactors can be found in Kinner (1988), Jager and Obermeier (1988); Jager et al. (1988) and Coczo' and Staps (1988).

Operating procedures for all bioremediation systems have improved within the last years. Remedial processes that are flexible, simple and easily mobilized are attractive in emergency response situations. Many companies develop mobile container treatment units and tend to minimal financial input with maximum remediation result. Biostimulation of autochthonic soil flora maybe in future is getting more important than for example cost effective addition of microorganisms (Ebiox. 1992).

In situ techniques were mainly developed in Germany and in the United States. The main difference within these techniques in the selection of the electron acceptor necessary for biodegradation. In Germany it is noticeable that nitrate as electron acceptor is usually added (Battermann and Werner, 1984), while in the United States and later in the Netherlands hydrogenperoxide is used (TAUW, 1989). Fundamentals of H₂O₂-addition led to an US-patent (Raymond et al., 1976). Application possibilities of in-situ techniques till now are relatively restricted due insufficient hydro-geological fundamentals and hazard estimations for the groundwater. In-situ remediation is intensively discussed in literature (Filip et al., 1988; Hanert, 1986; Knapp et al., 1988); Probiotec/Umweltbundesamt, 1988; Schwefer and Weirich, 1988; Schwefer et al., 1988 and US EPA, 1984). In situ restoration is the treatment of the soil without excavation of the site (Figure 2). In-situ methods offer special advantages to sites where excavation due to buildings, civil engineering structures or cables are virtually impossible. Concerning costs in-situ technologies are worth application. Soil is considered as a bioreactor. Normally water is the transport medium for nutrients and oxygen donors for microorganisms. Assuming an oxygen demand of about 3 g for total degradation of 1 g hydrocarbons, and 10-11 mg/l water solubility of oxygen at the average temperature in Europe of 10 °C.

an enormous amount of water is indispensable. K_f -values of treated soil have to be below 10^{-3} m/s in order to pass this amount of water through the soil (Böhnke et al., 1990). Oxygen donors with increased water solubilities compared to oxygen can increase efficiency of in situ degradation velocity. Besides permeability of the soil homogenous distribution of the contaminant is a main problem for in-situ technologies.

Research and development in this bioremediation technique has to be intensified (Franzius, 1988).

Figure 2: In-situ bioremediation

Biological soil clean-up procedures in general eliminate pollutants not only by biological means, chemical processes as well as photochemical reactions or evaporation due to vapour pressure of the contaminant can occur additionally. Balancing e.g. in open bio-beds is nearly impossible. Evaporation rate can be determined by analytical means, photochemical influence could be excluded by soil treatment in the dark, but chemical influences due to soil specific characteristics are hardly to determine. Preoxidation by sunlight facilitates bioremediation.

Concerning new approaches in bioremediation techniques, homogenous distribution of the contaminant as well as of metabolizing microorganisms is a necessity for good remediation results. A german company infiltrates microorganisms into the polluted excavated soil with a pressure up to 200 bar, afterwards the soil is treated in a reactor (Rethmann, 1992).

As mentioned earlier bioavailability is the main problem in bioremediation. Some authors proclaim the addition of White-Rot-Fungi immobilized on straw to soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (Hüttermann and Trojanowski, 1986; Hüttermann et al., 1988; Hüttermann et al., 1989). Those fungi are adapted to lignine degradation (Kirk et al., 1980) and enhance degradation of persistent aromatic and chloroaromatic compounds. Cellulose serves as the carbon source, lignine and lignine like structures are metabolized by unspecific enzymes. In practice the addition of White-Rot Fungi (Hüttermann, 1989) or the addition of 10 % (v/v) special compost to soil (Henke, 1989) polluted with

PAH increased bioavailability.

A German company has achieved a German patent (DE 37 20 833 A1) for the pretreatment of soil by sunlight or rays with similar spectral characteristics. Photooxidation of pollutants supplies and enhances biological attack.

Obtainable results with bioremediation

Essential in assessment of bioremediation techniques are obtainable results in dependence on substance group and starting concentration. Some informations are given in table 4. Therefore maximum pollutant concentration in dependence on substance is 7 % (w/w).

Table 4: Obtainable results within biological remediation techniques in dependence on substance group and starting concentration (Böhnke et al., 1990)

Substance	Cleaning efficiency (%)	Max. starting concentration
Aliphatic hydrocarbons	95	50 g/kg
Cycloalcanes	60-99	1 g/kg
Isoalcanes	60-99	20-40 g/kg
Fuel oil, mineral oil, diesel	90-99	70 g/kg
BTX-aromatics	90-99	70 g/kg
Polycyclic aromatic hydrocarbons	80-95	1 g/kg
Phenoles	80-95	5 g/kg
Cyanides	90	6 g/kg
Volatile Cl-Hydrocarbons	70-99	200 mg/kg

Concerning minimum pollutant concentrations influencing biodegradation in different soil types, no fundamental literature is available. Companies information vary within a wide range. Results mentioned in bioremediation reports are dependent on analytical availability, on the detection limit of the method applied. There is an urgent need for better and standardized analytical methods.

When talking about bioremediation techniques sanitation procedures need time scales between months up to about 4 years (Brandt, 1988). General opinion is that exactly that fact is a main disadvantage of bioremediation although time is not really the problem. Quick solutions are not necessary in case of contaminated sites that exist since years or decades. In cases when accidents occur, soil excavation is indispensable in order to prevent groundwater contamination. Storage possibilities should be available in order to check whether it is possible to eliminate contamination by biological means.

Importance of bioremediation in soil remediation

Concerning remediation technologies bioremediation is no more in an experimental state. It is state of engineering, but the amount of application examples till now ranges far behind conventional techniques. Investigations in the USA demonstrate that bioremediation ranks among established remediation techniques (Peter, 1991). In January 1991 the 254 running projects of the American Superfund-Program were divided into techniques listes in table 5.

Table 5: Relative importance of bioremediation within the 254 running Superfund projects in January 1991 (Peter, 1991)

Technique	Number of projects	%
Containment	62	24,4
On-site-incineration	48	18,9
Off-site-incineration	40	15,7
Soil-vapour-extraction	31	12,2
<u>Bioremediation</u>	22	8,7
Hot-steam stripping	13	5,1
Chemical treatment	10	3,9
In-situ-soil washing	10	3,9
Off-site-soil washing	7	2,8
Others	11	4,4

Concerning Germany distribution of different methods is forecasted for 1995 as follows (Table 6).

Table 6: Forecast of importance of bioremediation for 1995 for Germany (Rissing, 1989)

Technique	Projects %
Containment	40,7
Extraction-Techniques	4,8
<u>Bioremediation</u>	21,2
Thermic techniques	8,7
Seepage water treatment	4,5
Engineering	4,3
Others	15,8

Percentage of bioremediation procedures in Germany and other European countries is said to be smaller (Peter, 1991).

Financing soil remediation is a much more complex problem than technical realization. Meanwhile after intensive enumeration of contaminated sites responsible ones recognized that soil remediation e.g. for Germany is getting a duty lasting for decades and swallowing about some ten or hundred billion german

marks (Tremmel, 1992; Franzius, 1991). Concerning remediation costs a lot of references of already performed sanitations are available. Actual costs nevertheless depend on each single case, therefore below listed costs (Table 7) show a large range in dependence on decontamination technique. Costs obviously favour bioremediation techniques.

Table 7: Soil remediation costs in dependence on remediation technique (Fresenius-Schneider and Eggersdorfer, 1989; Keune et al., 1989; Franzius, 1986-1990; Böhnke et al., 1990; Rat von Sachverständigen für Umweltfragen, 1990; Wichert, 1988; Wichert, 1991b; diverse companies informations)

Remediation technique	Costs (DM/t)
Landfill Deposition	200-450
Thermal	100-2.000
Physikal-chemical	60-600
Bioremediation: on-site	25-300
in-situ	10-200

Advantages and disadvantages of biological soil cleanup procedures are listed below (Table 8).

Table 8: Advantages and disadvantages of bioremediation in comparison to conventional remediation techniques

Thermal remediation

advantages	disadvantages
appropriate for highly contaminated sites, for organic as well as inorganic pollutants quick remediation	heavy metals get incorporated into soil matrix at high temperatures predominantly Cd and Hg get eliminated (higher boiling point) expensive remediation changes in soil structure

Physical-chemical remediation

relatively quick heavy metals eliminable	enormous process engineering efforts enormous water consumption results dependent on soil characteristics solvent has to be cleaned, sludge deposited changes in soil structure and biology mainly appropriate for sandy soils
---	---

Bioremediation

cheap (investment as well as running costs) and effective ecologically beneficial no waste and no changes in soil structure protection of soil flora easy process engineering compared to other techniques "soft technology"	month to years necessary appropriate just for organic pollutants large floor space required
---	---

During the last years many companies started to deal with bioremediation. The following table 9 is a summary of companies offering bioremediation (without claim for completeness).

Research requirements and outlook for the future

Concerning fundamentals of bioremediation research has to concentrate mainly on problems like bioavailability, the occurrence and kind of bound residues, on degradation efficiency in dependence on soil and pollutant structure, on multicomponent biodegradation, the importance of mixed cultures and genetic potentials of the soil autochthonic flora. There was much research done concerning mineralization under laboratory conditions. There is a need for investigations under real conditions in contaminated soils.

The high amount of contaminated sites all over the world requires low costs for sanitation. New developments in bioremediation therefore concentrate on an increase of efficiency and a decrease in costs. Decreasing costs can be achieved by in-situ technologies (Table 7). Shortening of treatment time can be reached by combination of different remediation techniques (Plambeck, 1988).

Expanding the market potential for bioremediation requires that bioremediators tightly control volatile emissions and reduce the surface area required for treatment. Reactor technology and closed systems in general are attaining more and more interest due to better controlling and balancing possibilities (Jager and Obermeier, 1988). Emissions are detectable, waste gas can be adsorbed to activated carbon or degraded by the use of biofilters. Existing reactors constructed for composting can be and are already sometimes used for bioremediation, co-composting of garden waste and soil can increase capacities of composting reactors and improve soil quality (Jager et al., 1988).

Conclusion

Microorganisms able to degrade xenobiotics exist all over the world. The pure existence or propagation and addition of specialized and adapted microorganisms to contaminated soils is mostly not sufficient for pollutant degradation. Otherwise contaminated sites would not be any problem nowadays. Besides availability of microbes, appropriate environmental conditions are indispensable for microbial activity and therefore bioremediation success.

No contaminated area is exactly like another one. Therefore extensive research concerning chemical-physical, geological and hydrogeological as well as microbial situation is necessary before remediation processes can start.

Bioremediation techniques have reached a very positive image during the last years. One has to accept that nobody really can guarantee how long bioremediation is going to take and which ultimate cleanup level will be reached. The main advantage of bioremediation is that soil quality will not be decreased during the cleaning process in comparison to conventional techniques. There is no negative influence on soil structure and biology.

Each sanitation technique has its advantages and disadvantages as well. Bioremediation is a real alternative to conventional remediation techniques. It is evident, that not all contaminations are available to microbial attack. Chemical-physical as well as thermal remediation techniques will be necessary in the future as well. Bioremediation is an economically and ecologically useful addition to other treatment technologies.

Remembering the enormous capacities and functions of a soil bioremediation should be applied wherever possibilities exist.

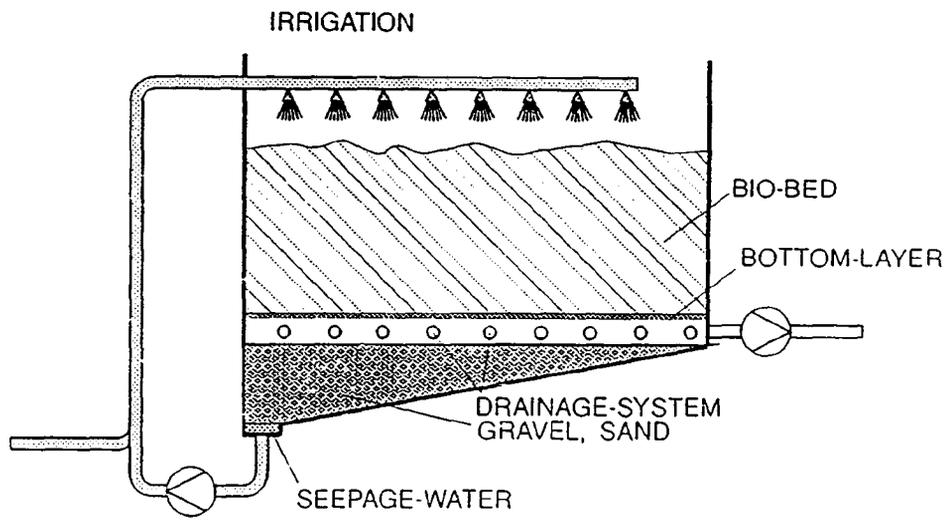


Fig. 1

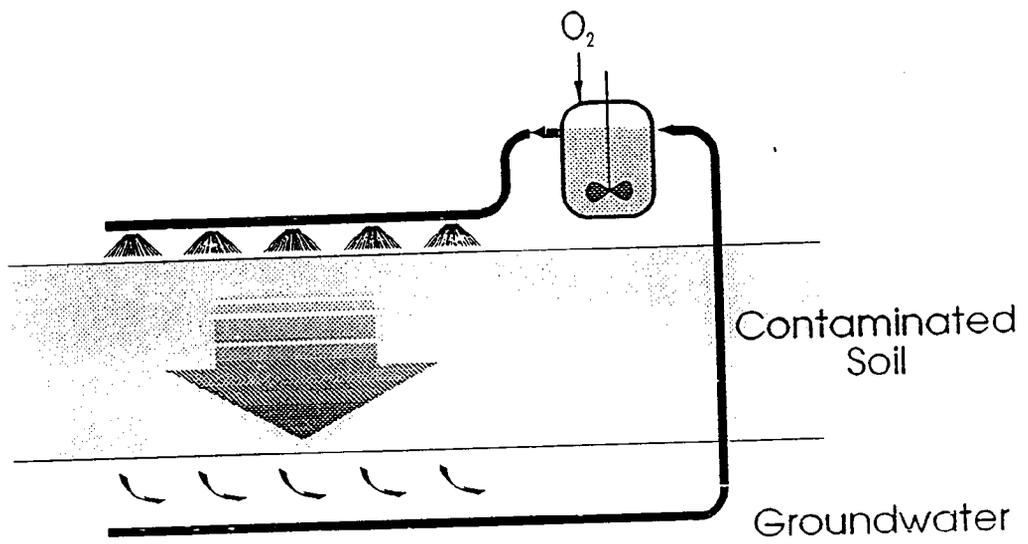


Fig. 2

Tab. 9: Companies offering Bioremediation (Böhnke, 1990; advertising material, correspondence and telephone calls)

On-site: Bioremediation

COMPANY	CHARACTERISTICS OF THE TECHNIQUE	COSTS	PROFITABILITY	CAPACITY	REFERENCES
ALKO Ltd./Rajamäki/FI	"Windrow composting"	*	*	*	chlorophenoles: 200 m ³ cont. soil; 450 ppm to 50 ppm within 5 month
ALTEC/Arnoldstein/A	stationary plant	220-600 DM/t	*	15.000 Va	*
ANAKAT/Berlin/G	mobile bioplant; addition of microorganisms	50-150 DM/m ³	> 1000 m ³	*	*
BACHLEITNER/Steyr/A	wet clamp; recirculation of seepage water after passing aerated reactor; addition of microorganisms	*	*	8.000 Va	good results in degradation of PAH
BAUER/Schrobenhausen/G	addition of microorganisms	*	*	*	10.500 t sandy soil cont. with Toluene; 0,1 ppm within 7 month
BIÖDEC/Braunschweig/G	stationary plant	172 DM/m ³	*	*	PAH degradation to detection limit hydrocarbons, cyanides
BIODETOX/Ahnsen/G	wet clamp, addition of microorganisms (adhered to loam; recirculation of seepage water after passing aerated reactor	*	> 200 m ³	*	fuel oil, diesel, degradation rate 90-95 % hydrocarbon from 12.000 ppm to 300 ppm within 10 weeks
BIOTREATMENT Ltd./Cardiff/GB	*	*	*	*	*
CAMEX/Vienna/A	supplement ("Ropstop SB"): soil = 1:5 to 1:8	*	*	*	diesel: 120 m ³ 8787 ppm to 260 ppm (10 months) kerosene: 550 m ³ 2680 ppm to 195 ppm (10 months)
CONTRACON/Cuxhaven/G	soil washing in reactor and remediation of the sludge afterwards; wet or dry clamps; mobile; addition of microorganisms	*	> 50 m ³	*	fuel oil: 430 t; from 80.000 ppm to 10 ppm many references
CONTRACON/Vienna/A	soil vapour extraction	*	*	*	*
DEURAG-NERAG/Hannover/G	*	*	*	*	*
DONAUCHEM/Vienna/A	*	*	*	*	planning stage
EBIOX/Suresse/CH	- one layer technique: recirculation of seepage water addition of microorganisms + nutrients - multi-layer technique "vacuum-heap-technology" recirculation of seepage water, tubing system for exhausting air, irrigation system; for high amounts of soil	*	*	*	maximum starting concentration: 2-5 % hydrocarbons (w/w)
ECOVA/Redmond, WA/USA	"Ps. cepacia G4" for degradation of chlorinated hydrocarbons by cometabolism	*	*	*	230.000 m ³ bunker C fuel, bioremediated within 15 months; many references
ENBE/Wels/A	*	*	*	*	none, planning stage
FREUDENTHALER/Inzing/A	four clamps (a 290 m ²)	*	*	5000 Va	95 % degradation rate for mineral oil
HOCHTIEF/Essen/G	forced aeration, irrigation system, central automatisaton unit, collection of seepage water	*	*	*	former gasworks: 7000 m ³ , from 4000 ppm to 20 ppm within 6 months (PAH, phenoles) kerosene: 22.000 m ³ ; from 5.000-12.000 ppm to 500 ppm within 9 weeks (high heaps 3m)
IBL/Heidelberg/G	mobile and stationary units	*	> 100 m ³	*	*
IMA/Zeppelshem/G	chemical and biological supplements; collection of seepage water	150-250 DM/m ³	> 100 m ³	*	PAH, from 2-400 ppm to < 1 ppm within 6 months
KLOCKNER-DECOTEC/Duisburg/G	*	*	*	*	*

On-site: Bioremediation (continuation)

COMPANY	CHARACTERISTICS OF THE TECHNIQUE	COSTS	PROFITABILITY	CAPACITY	REFERENCES
Dr. H.MARX/Spiesen-Elversberg/G	"Biosan"-technique; recirculation of irrigation water after passing aerated reactor; addition of microorganisms	*	*	*	hydrocarbons: from 21.000 to 365 ppm (8 months)
PROTERRA/Neusiedl a.d. Zaya/A	4 clamps (a 300 m ²)	*	*	20.00 t/a	*
PERLITE/Dortmund/G	"Perligran" as a supplement; exhausting of air, irrigation; small amounts are treated in containers	*	*	*	*
PHILIPP-HOLZMANN/Düsseldorf/G	"Shell-Bioreg"-technique; tubing system for aeration; irrigation	*	*	*	*
PREUSSAG/Hannover/G	"White-rot-fungi" technique; fungi immobilized on straw; dry clamps, no irrigation	*	*	*	gasworks treatment
SAARBERG-OEKOTECHNIK/Saarbrücken/G	"Biosan"-technique, stationary; addition of microorganisms; recirculation of irrigation water after passing aerated reactor	250-500 DM/m ³	>200 m ³	*	gasworks: from 4620 ppm to 217 ppm (7 months) mineral oil from 3741 ppm to 78 ppm (8 months)
SCHREIBER/Soes/VG	injection lances - high clamps with recirculation of irrigation water - containers for small amounts of soil (mobile)	*	> 200 m ³ > 40 m ³	*	planning stage planning stage
SHELL ESTE/Hamburg/G	"Shell-Bioreg"-Technique - "System Linde" oxygen-aeration, bark of pine as supplement	160-220 DM/t	*	*	*
STRABAG/köln/G	chemical and biological supplements	*	> 300 t	*	planning stage
TAUW INFRA CONSULT/AI Deventer/NL	"modified landfarming system"	*	*	*	*
UMWELTSCHUTZ-NORD/Gandekesee/G	"Terraferm-Biosystem-Erde"	120-200 DM/t	> 200 m ³	*	many references all over Europe gasworks 6000 t from 2350 to 426 ppm (12 months) jet fuel 10.000 t from 1762 to 272 ppm (8 months)
RSVG/Lambach/A	*	200-300 DM/t	*	10.000 t/a	*
LEONHARD WEISS/Crailsheim/G	recirculation of seepage water after passing aerated reactor	*	*	*	*
XENEX/Iserlohn/G	stationary plant	100-150 DM/m ³	> 500 m ³	*	1000 t oily sludge (11 % contaminated) 95 % degradation rate
ZUBLIN/Stuttgart/G	*	550 DM/m ³	> 500 m ³	*	none

On-site: Bioreactors

ALKO Ltd/Rajamak/FL	"drum composter": continous flow system with mixing and moving	*	*	*	chloro-organics, 10.000 ppm as maximum starting concentration, < 1 ppm as final concentration
COGNIS/Dusseldorf/G	"Biocrack" as supplement for the reactor or for sprinkling of contaminated areas	*	*	*	from 12.000 ppm fuel oil to 9 ppm within 5 months
COGNIS/Santa Rosa, CA/USA	*	*	*	*	many references
ECOVA/Redmond, WA/USA	Slurry phase bioremediation	*	*	*	1600 m ³ : 2,4,D, MCDA (Me-Cl-phenoxy-aceticacid)
GRT/Lüneburg/G	stationary	*	> 10 t	*	hydrocarbons: from 1.000-50.000 ppm to 120 ppm PAH: from 1.000-50.000 ppm to 50 ppm (pilot plant)
HIRSCHMANN/Wildon/A	composting reactors (24 m ³)	*	*	10 t/a	planning stage

On-site: Bioreactors (continuation)

COMPANY	CHARACTERISTICS OF THE TECHNIQUE	COSTS	PROFITABILITY	CAPACITY	REFERENCES
RETHMANN/Selm/G	microorganisms infiltrated into soil with up to 200 bar before filling the reactor	*	*	*	*
SAB/Bergheim-Siggerwiesen/A	oily sludges, "HeiB-Rolte-" technique	250-280 DM/t	*	15.000 Va	15 % hydrocarbon conta. (w/w) as maximum starting level
UGS/St Martin/A	"Suspension-Reactor"; mobile pilot plant	*	*	*	planning stage
UMWELTSCHUTZ-NORD/G	aerobic and anaerobic	*	*	*	some
S. D. R. BIOTEC/Pohritzsch/G	anaerobic bioremediation for contaminated soils with a high amount of small particles	*	*	*	planning stage

In situ - Bioremediation

ANAKAT/Berlin/G	*	50-150 DM/m ³	> 1000 m ³	*	*
ARGE-EXPO/Vienna/A	"Bio-Puster-Rolleverfahren" landfill aeration with injection lances	*	*	*	landfill in Vienna; aeration and excavation without molesting abutters
BIODETOX/Ahnsen/G	4 different in-situ-techniques (addition of microorganisms) - foam technique (down to 40 cm) - Tilling technique (down to 2 m) - Tiefgrund-technique (down to 20 m) - Groundwater technique	*	*	*	many references
CONTRACON/Vienna/A	*	*	*	*	planning stage
CONTRACON/Cuxhaven/G	"In-situ-blast"-technique: blasting of contaminated soil, addition of microorganisms into formed holes	*	*	*	many references planning stage
DEGUSSA/Hanau/G	Hydrogen peroxide as oxygen supply	*	> 100 m ³	*	planning stage, maximum starting concentration 5.000 ppm mineral oil
EBIOX/Sursee/CH	*	*	*	*	*
HOCHTIEF/Essen/G	Nitrate as oxygen supply	*	*	*	*
IMA/Zuppelshorn/G	Nitrate as oxygen supply, autochthonic microorganisms specialised and multiplied in the laboratory	150 DM/m ³	> 500 m ³	*	many references
MESSER GRIESHEIM/Düsseldorf/G	"Biox-S"-technique: aeration with pure oxygen	200 DM/m ³	*	*	*
PHILIPP HOLZMANN/Düsseldorf/G	"System Holzmann": addition of detergents treatment of washing water	*	*	*	from 200-2000 ppm PAH to 7,2 ppm from 200-600 ppm CN to 5,5 ppm
SANTEC/Berlin/G	Hydrogenperoxide as oxygen supply if necessary addition of microorganisms	*	*	*	*
STRABAG/Köln/G	*	*	> 300 t	*	planning stage
TAUW INFRA CONSULT/ Altenventer/NT	mathematical models for the estimation of remediation time; nitrate as oxygen supply	*	*	*	*
TRAPP/Wesel/G	pressure lances, addition of microorganisms	200-250 DM/m ³	> 1000 m ³	*	planning stage; max. starting conc. 15.000 ppm

* no information

Literature

- Afferden, van M.; Weissenfels, W.D.; Beyer, M.; Klewer, H.J.; Klein, J. and Langhoff, J. (1991). Einfluß der Bioverfügbarkeit auf den mikrobiellen PAK-Abbau in Böden. Poster, presented on the 9th Dechema-Fachgespräch Umweltschutz "Mikrobiologische Reinigung von Böden", Frankfurt am Main, 27/28 Feb. 1991
- Alexander, M. (1981). Biodegradation of Chemicals of Environmental Concern. *Science* **211**
- Aly, M.A.S. and Dauterman, W.C. (1992). Bioavailability, Biological Activity and Characterization of Bound Residues of Dieldrin in Wheat; *J. Environ. Sci. Health B27*, **2**, 113-123
- Andresen, J.R. and Bowien, B. (1990). Microbial Growth on C₁ Compounds. *Fems Microbiology Reviews*; Paper Presented on the 6th International Symposium on Microbial Growth on C₁-Compounds, Göttingen, F.R.G., 20-25 Aug. 1989. Printed in the Netherlands
- Arendt, G.; Hurtig, H.-W.; Jellen, H.; Wagner, W. and Schönborn, W. (1988). Mikrobiologische Untersuchungen eines KW/CKW-kontaminierten Grundwassers in Hinsicht auf biologische Sanierungsmaßnahmen. In: Wolf, K. et al. (ed.): Altlastensanierung '88, 2. TNO/BMFT-Kongreß über Altlastensanierung, Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, **1**, 241-243
- Atlas, R.M. (1981). Microbial Degradation of Petroleum Hydrocarbons; An Environmental Perspective. *Microbiol. Rev.* **45**, **1**, 180-217
- Atlas, R.M. (1984). *Petroleum Microbiology*. Macmillan Publishing Company, New York 10022
- Bartha, R. and Atlas, R.M. (1977). The Microbiology of Aquatic Oil Spills. *Adv. Appl. Microbiol.* **22**, 225-266
- Bartha, R. (1986). Biotechnology of Petroleum Pollutant Biodegradation. *Microb. Ecol.* **12**, 155-290
- Battermann, G. and Werner, R. (1984). Beseitigung einer Untergrundkontamination mit Kohlenwasserstoffen durch mikrobiellen Abbau. *gwf Wasser/Abwasser* **125**, H8
- Beller, H.R.; Grbic-Galic, D. and Reinhard, M. (1992). Microbial Degradation of Toluene under Sulfate-Reducing Conditions and the Influence of Iron on the Process. *Appl. Environ. Microbiol.* **58**, 786-793
- Böhneke, B.; Pöppinghaus, K. and Schaar, H.: (1990). Technologieregister zur Sanierung von Altlasten (TERESA). Forschungsbericht FKZ 1460505, Ed. BMFT/UBA, Berlin.
- Bossert, I.; Kachel, W.M. and Bartha, R. (1984). Fate of Hydrocarbons during Oily Sludge Disposal in Soil. *Appl. Environ. Microbiol.* **47**, 763-767
- Brandt, E. (1988). Altlasten: Untersuchung, Sanierung, Finanzierung. Eberhard Blotter Verlag, Taunusstein, 85-93
- Britton, L.N. (1984). Microbial degradation of aliphatic hydrocarbons. In: *Microbial degradation of organic compounds*; Gigson, D.T. (ed.), Marcel Dekker Inc., New York, 89-129
- Bütow, E.; Eikmann, Th.; Hefer, B.; Heinisch, E.; Jorns, A.C.; Lühr, H.-P.; Kloke, A.; May, T.W.; Michels, S.; Nothbaum, N.; Nützmann, G. and Scholz, R.W. (1991). Ableitung von Sanierungswerten für kontaminierte Böden. *IWS-Schriftenreihe*, **13**. Erich Schmidt Verlag, Berlin
- Chakrabarty, A.M., Chou, G. and Gunsalus, I.C. (1973). Genetic Regulation of Octane Dissimilation Plasmid in *Pseudomonas*. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **70**, 1137-1140
- Coczo', E.R. and Staps, J.J.M. (1988). Referat über biologische Bodenbehandlungsverfahren in den Niederlanden. In: Wolf, K. et al. (ed.), Altlastensanierung '88, 2. TNO/BMFT-Kongreß über Altlastensanierung 88, Dordrecht, Kluwer Academic Publishers **1**, 681-688
- COGNIS (1992). The Bioremediation Report, Covering the Technology and Business of Bioremediation, March **1**, No. 3; Published monthly by COGNIS, Inc., Santa Rosa, CA, USA
- Cowan, R.M.; Shanahan, K.J. and Weber, A.S. (1990). The Effect of Interspecies Competition on Bacterial Supplementation Efficacy. In: *Proceedings of the 45th Industrial Waste Conference*, Bell, J.M. (ed.), May 8-10 1990, 261-272. Lewis Publishers, Chelsea Michigan
- Davis, J.B. (1967). *Petroleum Microbiology*. Elsevier Publishing CO., Amsterdam
- De Kreuk, J.F. (1986). Microbial Decontamination of Excavated Soils. In: *Contaminated Soil* (Assik, I.W.; V.d. Brink, W.J. eds.), Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht, 669-678
- Dechema (1991). Fachgespräche Umweltschutz, Mikrobiologische Reinigung von Böden, 27./28. 2. 1991. Frankfurt/Main
- Dechema (1992). Labormethoden zur Beurteilung der biologischen Bodensanierung. 2. Bericht des interdisziplinären Arbeitskreises "Umweltbiotechnologie-Boden", Frankfurt
- Dott, W.; Feidicker, D.; Kämpfer, P.; Schleibinger, H. and Stachel, S. (1989). Comparison of Autochthonous Bacteria and Commercially Available Cultures with Respect to their Effectiveness in Fuel Oil Degradation. *Journal of Industrial Microbiology* **4**, 365-374
- EbiOX (1992). Personal company information and institutional advertising
- Eikelboom, D. (1989). Mündliche Mitteilung, MT-TNO-Delft, Umweltbiotechnologie, Department of Biology
- FAO (1991). World Soil Resources. An explanatory note on the FAO World Soil Resources Map at 1:25.000.000 scale; World Soil Resources Report 66. Food and Agricultural Organization of the United Nations, Rome
- Filip, Z., Geller, A.; Schiefer, B.; Schwefler, H.-J. and Weirich, G. (1988). Untersuchung und Bewertung von in-situ biotechnologischen Verfahren zur Sanierung des Bodens und des Untergrundes durch Abbau petrochemischer Altlasten und anderer organischer Umweltchemikalien, Forschungsbericht 14404567, BMFT, Bonn
- Franzius, V. (1986-1990). Sanierung kontaminierter Standorte, Reihe 1986-1990. In: *Abfallwirtschaft in Forschung und Praxis*, Band 18, 22, 33, 39. Erich Schmidt Verlag, Berlin
- Franzius, V. (1991). Altlasten - Einführung und Überblick über Begriffbestimmungen, Erfassung, Sanierungstechniken und Kosten. In: *Errichtung und Betrieb eines Bodenrecyclingsystems*, Ed. NORDAC-Norddeutsches Altlastensanierungszentrum, 1-22. Economica Verlag
- Freier, K. (1993). Federal Environmental Agency of Berlin. Personal information
- Fresenius-Schneider, W. and Eggersdorfer, R. (1987). anlässlich der Herbstpräsentation 1987 der Gesamthochschule in Kassel im Oktober 1987. Neue Trends der Umweltechnologien (Vortragsmanuskript) Nr. 6; Zentrum für Umweltechnik beim Battelle - Institut in Frankfurt am Main
- Fuhs, G.W. (1961). Der mikrobielle Abbau von Kohlenwasserstoffen. *Archiv für Mikrobiol.* **39**, 374-422
- Gebhardt, K.-H. (1988). Verfahren zur on-site Sanierung kontaminierter Böden. In: *Sanierung kontaminierter Standorte*, Franzius, V. (ed) *Abfallwirtschaft in Forschung und Praxis*, **28**, 349-352. Erich Schmidt Verlag, Berlin
- Geller, E. (1991). *Handbuch mikrobiologische Bodenreinigung. Materialien zur Altlastenbearbeitung*. Landesanstalt für Umweltschutz Baden Württemberg
- Gieseler, G. (1987). Altlasten in der EG; Länderübersicht Bundesrepublik Deutschland, Friedrichshafen; Dornier System GmbH; FKZ 146438; im Auftrag der EG und des BMFT/UBA

- Gottschalk, G. (1979). *Bacterial Metabolism*. Springer Verlag, New York Inc.
- Grbic-Galic, D. and Vogel, T.M. (1987). Transformation of Toluene and Benzene by Mixed Methanogenic Cultures. *Appl. Environ. Microbiol.* 53, 254-260
- Halvorson, H.O.; Pramer, D. and Rogul M. (1985). *Engineered Organisms in the Environment: Scientific Issues. Proceedings of a Cross-Disciplinary Symposium held in Philadelphia, Pennsylvania, 10-13 June 1985.* American Society for Microbiology Washington D.C.
- Hanert, H.H. (1986). Mikrobiologische Bewertung von kontaminierten Standorten im Hinblick auf eine biologische in-situ Sanierung. In: *Zentrum der Abfallforschung der TU-Braunschweig (ed.), Bodensanierung und Grundwasserreinigung - Wiedernutzung von Altstandorten; TU-Braunschweig*, 143-153
- Hassall, K.A. (1990). *The Biochemistry and Uses of Pesticides*, 2. ed.; VCH, Weinheim New York Basel Cambridge
- Hecht, R. and Bode, M. (1985). Das Hamdurger Bewertungsverfahren zur Abschätzung des Gefährdungspotentials für das Grundwasser, In: *BMFT/UBA (ed.) Sanierung kontaminierter Standorte-Dokumentation einer Fachtagung*, Bonn Berlin, 123-156
- Henke, G.A. (1989). Experience Reports about on-Site Bioremediation of Oil-polluted Soils. In: *Recycling International 3*, Berlin, Thome'-Kozmiensky, K.J. (ed.)
- Herbert, R.A. and Codd, R.A. (1986). *Microbes in Extreme Environments. Special Publications of the Society for General Microbiology 17*, Academic Press London Orlando San Diego New York Austin Boston Sydney Tokyo Toronto
- Huddleston, R.L.; Bleckmann, C.A. and Wolfe, J.R. (1968). Land Treatment Biological Degradation Processes. In: *Land Treatment, a Hazardous Waste Management Alternative; Loehr, R.C. and Malina, J.F. (eds.): Water Resources Symp. No. 13, Center for Research in Water Resources, University of Texas, Austin*, 41-62
- Hodgson, J.M. (1991). Commission of the European Communities Soil and Groundwater Report I; Soil Survey - A Basis for European Soil Protection Proceedings of the meeting of European Heads of Soil Survey, 11 to 13 December 1989, Silsoe, UK
- Horvath, R.S. (1972). Microbial Co-Metabolism and the Degradation of Organic Compounds in Nature. *Bacteriologica.Reviews* 36, 2 146-155
- Hutchins, S.R. (1991). Biodegradation of Monoaromatic Hydrocarbons by Aquifer Microorganisms Using Oxygen, Nitrate, or Nitrous Oxide as Terminal Electron Acceptor. *Appl. Environ. Microbiol.* 57, 2403-2407
- Hüttermann, A. and Trojanski, J. (1986). Ein Konzept für eine in-situ Sanierung von mit schwer abbaubaren Aromaten belasteten Böden durch Inkubation mit dafür geeigneten Weißfäulepilzen und Stroh. In: *Fortbildungszentrum Gesundheits- und Umweltschutz Berlin (FGU); Seminar "Sanierung kontaminierter Standorte 1986"*, FGU Berlin, 150-157
- Hüttermann, A.; Loske, D.; Braun-Lüllemann, A. and Majcherzyk, A. (1988). Der Einsatz von Weißfäulepilzen bei der Sanierung kontaminierter Böden; *BioEngineering 3*, 156-160
- Hüttermann, A. et al. (1989). Reclamation of PAH-Contaminated Soils with Active Fungus-Straw-Substrata. In: *Recycling International 3*, Berlin, Thome'-Kozmiensky, K.J. (ed.)
- IBW Ingenieurgesellschaft mbH (1990). Altlastensanierung in den USA, Ausgewählte Beispiele, Dokumentation über eine USA-Studienreise vom 25.6.-6.7.1990, Braunschweig-Hamburg
- Jäger, J. and Obermeier, T. (1988). Aerobe Behandlung von kontaminierten Böden in Kompostierungsreaktoren. In: *Sanierung kontaminierter Standorte, Franzius, V. (ed.) Abfallwirtschaft in Forschung und Praxis*, 28, 333-347. Erich Schmidt Verlag, Berlin
- Jäger, J., Messerschmidt, K. and Tielbe, C. (1988). Kompostierung kontaminierter Böden. In: *Altlasten 2*, Thome'-Kozmiensky, K.J. (ed.), Altlastensanierung 88, Kongreß Hamburg
- Jones, J.G. and Edington, M.A. (1968). An Ecological Survey of Hydrocarbon Oxidizing Microorganisms. *Journal of General Microbiol.* 52, 381-390
- Kämpfer, P. and Dott, W. (1988). Systematisierung der mikrobiologischen Untersuchung von Boden und Wasser. In: *Thome'-Kozmiensky K.J. (ed.), Altlasten 2*, EF-Verlag für Energie und Umwelttechnik, 649-674 Berlin
- Kanne, R. (1987). Mikrobiologische Möglichkeiten der Sanierung kontaminierter Böden, Vortragsmanuskript zum Lehrgang "Altdeponien/Altlasten" der Technischen Akademie Eßlingen, 5/6. März 1987
- Kelley, I. and Ceruiglia, C.E. (1991). The Metabolism of Fluoranthene by a Species of *Mycobacterium*. *J. Ind. Microbiol.* 7, 19-26
- Keune, H.; Fouquet, G.; Hass, H.; Hoffmann, W.; Kanne, R.; Kokott, D.; Krubasik, K.; Popp, H.; Stück, B. und Wichert, H.-W. (1989). Altlasten, Altdeponien, kontaminierte Standorte. In: *Kontakt und Studium 269*, Bartz, W.J. (ed.) Technische Akademie Esslingen: Expert Verlag, Ehningen
- Kinner, U.H. (1988). Mikrobiologische Behandlung kontaminierter Böden in Reaktoren - Beitrag eines Entsorgungsunternehmens. In: *Sanierung kontaminierter Standorte, Franzius, V. (ed.) Abfallwirtschaft in Forschung und Praxis*, 28, 333-347. Erich Schmidt Verlag, Berlin
- Kirk, T.K.; Iiguchi, T. and Chang, H. (1980). Lignine-Biodegradation: Microbiology., Chemistry, and Potential Applications. Vol. I and II: CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida
- Knapp, A.; Gährs, H.-J.; Donnerhack, A. and Rützeim, M. (1988). Biologische in-situ Sanierung von Altlasten. In: *Altlasten 2*, Thome'-Kozmiensky, K.J. (ed.), Altlastensanierung 88, Kongreß Hamburg
- Koepke, J.E. (1987). Zukunft der US-Produkthaftpflicht: Steigende Haftpflichtrisiken der Industrie: Recht der Internationalen Wirtschaft (RIW), 33, 7, 503-506
- Kosaric, N.; Cairns, W.L. and Gray, N.C.C. (1987). *Biosurfactants and Biotechnology. Surfactant Science Series, Vol. 25*, Marcel Dekker, INC. New York Basel
- Kushner, D.J. (1978). *Microbial Life in Extreme Environments*. Academic Press, London New York San Francisco
- LAGA (1989). Länderarbeitsgemeinschaft Abfall/Arbeitsgruppe "Altablagerungen und Altlasten"; *Ertfassung, Gefahrenbeurteilung und Sanierung von Altlasten, Informationsschrift; Entwurf Stand 27.2.1989*
- Lavegeen, R.G. (1986). Oxidation of Aliphatic compounds by *Pseudomonas Oleovorans*: Biotechnological Application of the Alkane-Hydroxylase System. *Drukkerij van Denderen B.V. Groningen*
- Lechner, P. (1991). Die Gesamtsituation der Altlasten in Europa. In: *Die Sanierung von Altlasten in Wien 1*, 127-137, MA 45. Geschäftsgruppe Umwelt und Sport
- Leisinger, T.; Cook, A.M.; Hütter, R. and Nüesch, J. (1981). *Microbial Degradation of Xenobiotics and Recalcitrant Compounds. Ferns Symposium NO. 12*; Academic Press, London New York Toronto Sydney San Francisco
- Lovely, D.R.; Baedeker, M.J.; Lonergan, D.J.; Cozzarelli, I.M.; Phillips, E.J.P. and Siegel, D.L. (1989). Oxidation of Aromatic Contaminants Coupled to Microbial Iron Reduction. *Nature* 339, 297-300
- MacFarland, M.J.; Vogel, C.M. and Spain, J.C. (1991). Methanotrophic Cometabolism of Trichloroethylene (TCE) in a Two Stage Bioreactor System. *Water Research* 26, 2, 259-265
- Mihelcic, J.R. and Luthy, R.G. (1991). Sorption and Microbial Degradation of Naphthalene in Soil-Water Suspensions under Denitrifying Conditions. *Environ.Sci.Technol.* 25, 169-177

- Morita, R.Y. (1988). Bioavailability of Energy and its Relationship to Growth and Starvation Survival in Nature. *Can.J.Microbiol.* **34**, 436-441
- Müller, W. (1993). VAB-Halle/Eastern Germany; personal information
- Omann, G.S. (1988). *Environmental Biotechnology*. Plenum Press, New York
- Omann, G.S. and Hollaender, A. (1984). Genetic Control of Environmental Pollutants. Proceedings of a conference on Genetic Control of Environmental Pollutants, held July 31-August 3, 1983, in Seattle, Washington. Plenum Press, New York London
- Parekh, V.R.; Traxler, R.W. and Sobek, J.M. (1977). N-Alcane Oxidation Enzymes of a Pseudomonad. *Appl. Environm. Microbiol.* **33**, 881-884
- Peter, J. (1991). Das ABR-Verfahren zur mikrobiologischen Sanierung kontaminierter Böden. Fachtagung Altlasten, Umweltinstitut Offenbach GmbH, 26./27. 09. 1991
- Plambeck, N. (1989). Praktische Erfahrungen mit der biologisch-physikalischen Aufbereitung kontaminierter Erden. *BR Baustoff-Recycling* **4**, 1, Sonderdruck.
- Probiotec / Umweltbundesamt BRD (1988). Untersuchung und Bewertung von in-situ-biotechnologischen Verfahren zur Sanierung des Bodens und des Untergrundes durch Abbau petrochemischer Altlasten und anderer organischer Umweltschadstoffe. Bundesgesundheitsamt-WaBoLu
- Püttmann, W. (1988). Analytik des mikrobiellen Abbaus von Mineralölen in kontaminierten Böden. In: Wolf, K. et al. (ed.): *Altlastensanierung '88*, 2. TNO/BMFT-Kongress über Altlastensanierung, Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, 1, 189-199
- Rat von Sachverständigen für Umweltfragen (1990). Altlasten, Sondergutachten, Dez. 1989. Metzler-Poeschel, Stuttgart
- Raymond, R.L.; Brown, R.A.; Norris, R.D. and O'Neill, E.T. (1976). Stimulant of Biooxidation Processes in Subterranean Formation. U.S. Patent 4, 588,505, May 13, 1976.
- Rethmann (1992). Company information
- Rijnaarts, H.H.M.; Bachmann, A.; Jumelet, J.C. and Zehnder, A.J.B. (1990). Effect of Desorption and Intraparticle Mass Transfer on the Aerobic Biomineralization of alpha-Hexachlorocyclohexane in a Contaminated Calcareous Soil. *Environ.Sci.Technol.* **24**, 1349-1354
- Rippen, G.; Ilgenstein, M.; Klöpffer, W. and Poremsky, H.-J. (1982). Screening of the Adsorption Behaviour of New Chemicals: Natural Soils and Model Adsorbents. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **6**, 236-245
- Ripper, P. and Riss, A. (1988). Standortsituation und Sanierungskonzepte beim kontaminierten Wohngebiet Pionierpark Mühlheim am Main. In: Thome'-Kozmiensky, K.J. (ed.) *Altlasten 2*, EF-Verlag für Energie und Umweltechnik, Berlin, 485-504
- Rochkind-Dubinsky, M.L.; Saylor, G.S. and Blackburn, J.W. (1987). Microbiological Decomposition of Chlorinated Aromatic Compounds. *Microbiology Series*, Vol. 18. Marcel Dekker, INC. New York Basel
- Rosenberg, E. and Gutnick, D.L. (1981). The Hydrocarbon-Oxidizing Bacteria. In: *The Prokaryotes* **1**, Starr, M.P. et al. (eds.). Springer Verlag, Berlin. 903-912
- Rulkens, W.H. et al (1985). On-site Processing of Contaminated Soil. In: *Contaminated Land* (Smith, M.A. ed.), NATO CCMS, 37-90.
- Salkinoja-Salonen, M.S.; Middeldorp, P.M.; Uotila, J.S.; McBrain, A.D.; Briglia, M.; Westerstrale, K. and Jokela, J.K. (1991). Clean-Up of Polluted Environment Using Specific Inocula ISEB 1991, Oostende, Belgien
- Santana-Casiano, J.M. and Gonzales-Davila, M. (1992). Characterization of the Sorption and Desorption of Lindane to Chitin in Seawater Using Reversible and Resistant Components. *Environ.Sci.Technol.* **26**, 90-95
- Sawhney, B.L. and Brown, K. (1989). Reaction and Movement of Organic Chemicals in Soils, Proceedings of a symposium sponsored by Divisions S-1, S-2, S-3, S-9, and A-5 of the Soil Science Society of America and the American Society of Agronomy in Atlanta, GA 30 Nov. and 1 Dec. 1987; SSSA Special Publication Number 22, Soil, Science of America, Inc. American Society of Agronomy, Inc. Madison, Wisconsin, USA
- Scheunert, L.; Topp, E.; Schmitzer, J.; Klein, W. and Körte, F. (1985). Formation and Fate of Bound Residues of ¹⁴C-Benzene and ¹⁴C-Chlorobenzenes in Soil and Plants. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **9**, 159-170
- Schlüßler, H. (1987). Einsatz speziell gezüchteter Mikroorganismen zur Sanierung kontaminierter Böden. In: *Umweltechnik*, Aurad, K. (ed.). Innovation und Management **2**, 143-151. Weidler Buchverlag, Berlin
- Schwefer, H.-J. and Weirich, G. (1988). Biologische in-situ Sanierungsverfahren - Anwendungsbeispiele aus Europa und USA. In: *Altlasten 2*, Thome'-Kozmiensky, K.J. (ed.), *Altlastensanierung 88*, Kongress Hamburg
- Schwefer, H.-J.; Weirich, G. and Filip, Z. (1988). Stand der Entwicklung und kritische Bewertung von Verfahren zur mikrobiologischen in-situ Sanierung. In: *Sanierung kontaminierter Standorte*, Franzius, V. (ed.) *Abfallwirtschaft in Forschung und Praxis*, **28**, 353-368. Erich Schmidt Verlag, Berlin
- Schweisfurth, R.; Fabig, W.; Gunkel, W.; Heiske, D.; Kleinitz, W.; Predel, H.; Rehm, H.J. und Wagner, F. (1988). Angewandte Mikrobiologie der Kohlenwasserstoffe in Industrie und Umwelt. In: *Kontakt und Studium* **164**, Bartz, W.J. (Hrsg.) Technische Akademie Esslingen; Expert Verlag, Ehningen.
- Sharpley, J.M. and Kaplan, A.M. (1976). Proceedings of the Third International Biodegradation Symposium, Kingston, Rhode Island, USA, 17-23 August 1975. Applied Science Publishers LTD, London
- Shennan, J.L. and Levi, J.D. (1974). In: *Progress in Industrial Microbiology*; Hockenull, D.J.D. (ed.). **13**. Churchill, Livingstone, 1-57
- Söhngen, N.L. (1913). Benzin, Petroleum, Paraffinöl und Paraffin als Kohlenwasserstoff- und Energiequelle für Mikroben. *Zbl.Bakt. II Abt.* **37**, 595-607
- Song, H.G. and Bartha, R. (1990). Effect of Jet Fuel Spills on the Microbial Community of Soil. *Appl. Environ. Microbiol.* **56**, 646-651
- Song, H.G.; Wang, X. and Bartha, R. (1990). Bioremediation Potential of Terrestrial Fuel Spills. *Appl. Environ. Microbiol.* **56**, 646-651
- SRC (1992). Subsurface Restoration Conference, June 21-24 1992, Dallas, Texas. Third International Conference on Ground Water Quality; Research. National Center for Ground Water Reserach
- TAUW Infra Consult B.V. (1989). The Application of Biotechnology in Soil Remediation, Institutional Advertising. TAUW/Deventer, The Netherlands
- Thome'-Kozmiensky, K.J. (1988). *Altlasten 2*
E.F. Verlag für Energie- und Umweltechnik, Berlin
- Thome'-Kozmiensky, K.J. (1989). *Altlasten 3*; E. F. Verlag für Energie- und Umweltechnik, Berlin
- Töpfer, K. (1991). Eckwerte der ökologischen Sanierung und Entwicklung in den neuen Bundesländern. Eine Information des Bundesumweltministers.
- Tremmel, G. (1992). Das Machbare tun, *Terra Tech* **1**, 52
- Tremmel, G. (1991). IWL-Praxishandbuch Abfall/Altlasten. Vermittlungsstelle der Wirtschaft für Altlastensanierungs-Beratung e.V. (VAE), Teil 4, Kapitel 3.4.1., 1. Deutscher Wirtschaftsdienst
- UBA (1988). Naturwissenschaftlicher Problem- und Zielkatalog zur Erstellung eines österreichischen Bodenschutzkonzeptes; Bodenschutz Probleme und Ziele, Bundesministerium für Umwelt, Jugend und Familie, Umweltbundesamt, Wien

- US EPA-Studie 540/2-84-003a (1984). Review of in-Place Treatment Techniques for Contaminated Soils.
- Volkering, F.; Breure, A.M.; Sterkenburg, A. and van Andel, J.G. (1992). Microbial Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Effect of Substrate Availability on Bacterial Growth Kinetics. *Appl.Microbiol.Biotechnol.* **36**, 548-552
- VROM NL (1988). Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer, Nederlandse, Leidraad Bodensanering, Deel II, Technisch-Inhoudelijk Deel, Afl.4, 's-Gravenhage: Sdu uitgeverij.
- Weber, G. (1991). Geleitwort in: Die Sanierung von Altlasten in Wien, MA 45, Geschäftsgruppe Umwelt und Sport, A-1120 Wien
- Wellington, E.M.H. and Elsas, J.D.van (1992). Genetic Interactions among Microorganisms in the Natural Environment. Pergamon Press, Oxford New York Seoul Tokyo
- Wichert, H.W. (1988). Aufgaben und Ergebnisse der Vermittlungsstelle der Wirtschaft für Altlastensanierungs-Beratung e.V. (VAB) bei der Altlastensanierung. In: Sanierung kontaminierter Standorte, Franzius, V. (ed.) Abfallwirtschaft in Forschung und Praxis, **28**, 71-116. Erich Schmidt Verlag, Berlin
- Wichert, H.W. (1991a). Beseitigung der Gefahr, Sanierungsverfahren für kontaminierte Böden; *Energie*, Jahrg. 43, 1/2, Sonderdruck
- Wichert, H.W. (1991b). Firmenprospekt der Vermittlungsstelle der Wirtschaft für Altlastensanierungs-Beratung e.V., D-5000 Köln
- Weissenfels, W.D.; Klewer, H.-J. and Langhoff, J. (1992). Adsorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) by Soil Particles: Influence on Biodegradability and Biototoxicity. *Appl.Microbiol.Biotechnol.* **36**, 689-696
- Wolf, K.; Van den Brink, J. and Colon, T. (1987). Altlastensanierung '88, 2.TNO/BMFT-Kongreß über Altlastensanierung, Dordrecht, Kluwer Academic Publishers
- Zehnder, A.J.B. (1988). *Biology of Anaerobic Microorganisms*. John Wiley & Sons, New York Chichester Brisbane Toronto Singapore

Análisis multivariante de datos

Enrique Chacón Oreja

INTRODUCCIÓN

Los resultados de una investigación geoquímica pueden en muchos casos ser presentados en forma de una tabla de datos formada por n filas, y, p columnas. Este tipo de tablas permite el tratamiento mediante técnicas procedentes de la rama de la Estadística denominada análisis multivariante de datos.

Se denominará matriz X de datos, a una matriz de n filas, y p columnas en la que las filas corresponden a los individuos, muestras, u objetos, y, las columnas a las variables, datos, o determinaciones realizadas sobre las anteriores muestras, o individuos. Así:

$$\begin{matrix}
 x_1^1 & x_1^2 & \dots & x_1^p \\
 x_2^1 & x_2^2 & \dots & x_2^p \\
 \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
 x_n^1 & x_n^2 & \dots & x_n^p
 \end{matrix}$$

Donde el subíndice indica la muestra y el superíndice la variable. Nótese como en general n es mucho mayor que p, y así la consideraremos a lo largo de esta exposición.

La anterior matriz puede ser considerada como el conjunto de n vectores fila(\bar{x}_i), cada uno correspondiendo a una muestra, o, el conjunto de p vectores columna \bar{x}^j , cada uno correspondiendo a todas las determinaciones de una variable.

Además del tipo de tabla de datos anteriormente presentada, consideraremos también otras en las que en vez de ser de la forma individuos por variables sean por ejemplo variables por variables (p.e. matrices de correlación, de varianzas-covarianzas,...), modalidades de variables por modalidades de variables (p.e. tablas de contingencia, de Burt,...), individuos por individuos (p.e. tablas de distancias, de similitudes,...).

En cuanto a la información o tipo de datos que figuran en la tabla, puede ser de tipo diferente. Así, pueden ser medidas cuantitativas, cualitativas, frecuencias, contajes, índices,... El tipo de medida que se trate determinará la posibilidad de realización de las diferentes operaciones aritméticas y estadísticas y esto dependerá de la escala utilizada. Esta puede ser nominal, (p.e. tras el establecimiento de una codificación de una variable cualitativa) en la que no tienen sentido las operaciones aritméticas, y respecto a las operaciones estadísticas sólo tienen sentido las relativas a conteos y la moda. Como caso particular de escalas nominales se utilizan muy frecuentemente las codificaciones de tipo dicotómico mediante variables binarias. Otro tipo de escala frecuente es la escala ordinal, que responde a una ordenación de individuos a través de la variable en consideración, en esta escala son admisibles las aplicaciones monótonas y no así operaciones aritméticas como suma y producto, y, desde un punto de vista estadístico, además del conteo y moda pueden obtenerse medianas, percentiles y correlaciones por rangos. Las medidas en escala de intervalo, como por ejemplo la temperatura en grados centígrados, admiten transformaciones de tipo lineal $y=ax+b$, siendo la unidad de medida

y el cero arbitrarios. Tanto en estas como en las escalas de razón, (como p.e. la temperatura absoluta, que admite la transformación $y=ax$) son admisibles gran parte de las operaciones aritméticas y estadísticas, si bien teniendo en cuenta en aquellas la arbitrariedad tanto de las escalas como del cero. Finalmente también debe tenerse en cuenta el tratamiento específico de las medidas de conteo o en escala absoluta.

OBJETIVOS

El objetivo que se pretenda al tratar una tabla de datos determina las técnicas que deban utilizarse.

Un primer objetivo suele ser la simplificación o reducción de los datos. El gran volumen de datos disponible impide ver las estructuras que hay en ellos, una reducción de estos, y, una buena representación gráfica puede permitirnos una mejor exploración de los mismos. Esta exploración permitirá elaborar hipótesis sobre el problema en estudio.

Un segundo objetivo es el análisis de hipótesis de trabajo, en general en forma de consideraciones sobre interdependencia de variables, dependencia de una o varias de ellas sobre otras, existencia de factores subyacentes, así como relaciones entre muestras o individuos, en forma de agrupaciones de ellos, ordenaciones, mezclas...

Las técnicas multivariantes pueden enfocarse bien hacia un estudio o análisis de las variables y sus relaciones (análisis modo-R), o, hacia un estudio de los individuos y sus relaciones (análisis modo-Q). De todas formas si bien la distinción anterior es en cierta manera ya clásica, lo más frecuente, es la

realización simultánea de análisis sobre individuos y variables de forma conjunta, mediante técnicas R, Q, o, combinaciones de ambas, (técnicas-RQ).

ESTADÍSTICOS ELEMENTALES

Al igual que en estadística univariante y como generalización de los estadísticos allí utilizados se definen diversos estadísticos de uso corriente en análisis multivariante.

La media en la muestra de la variable j-ésima es:

$$\bar{x}_j = \left(\sum_{i=1}^{i=n} x_i^j \right) / n$$

Así el vector de medias de la muestra será:

$$\bar{x}_j = \begin{matrix} \bar{x}_1 \\ \bar{x}_2 \\ \vdots \\ \bar{x}_p \end{matrix}$$

La varianza en la muestra de la variable j-ésima es:

$$s_{jj} = \left(\sum_{i=1}^{i=n} (x_i^j - \bar{x}_j)^2 \right) / n = s_j^2$$

La covarianza en la muestra entre las variables j y k es:

$$s_{kj} = \left(\sum_{i=1}^{i=n} (x_i^k - \bar{x}_k) (x_i^j - \bar{x}_j) \right) / n = \sum_{i=1}^{i=n} x_i^k x_i^j - n \bar{x}_k \cdot \bar{x}_j$$

La matriz (S) p x p cuyo elemento general ij es s_{ij} se denomina matriz de varianzas-covarianzas.

Tanto el vector de medias como la matriz de varianzas-covarianzas pueden ser expresadas utilizando los recursos de la

notación matricial. Si se denota por $\bar{1}$ a un vector columna de unos, $J = \bar{1}\bar{1}^T$ a una matriz cuadrada con todos sus elementos iguales a uno, y, $H = I - J/n$ a la matriz idempotente de centrado. Se tiene:

$$\bar{X} = X^T \bar{1} / n$$

$$S = (X^T X - X^T J X / n) / n = X^T H X / n$$

Llamando matriz de suma de cuadrados corregidos a nS , y, matriz de suma de cuadrados a:

$$M = X^T X$$

A partir de la definición de coeficiente de correlación:

$$r_{ij} = s_{ij} / (s_i s_j)$$

Se puede definir la matriz de correlaciones R cuyo elemento ij es r_{ij} , y utilizando $D = \text{diag}(s_i)$:

$$R = D^{-1} S D^{-1}$$

$$S = D R D$$

La matriz R debe ser interpretada al inicio del trabajo de exploración, examinando aquellas correlaciones que siendo significativamente distintas de 0 (para lo cual se utilizará el test de Student para la hipótesis nula $\rho = 0$), conduzcan a interpretaciones de interés en el problema en estudio. Asimismo

el rango de la matriz R, que en general dado que $n < p$ será igual o menor que p, nos indicará la dimensionalidad del problema. Si es $r < p$, existirán $p-r$ relaciones lineales entre las variables. Si existen relaciones casi lineales la matriz R estará mal condicionada, debiéndose analizar las relaciones y eliminar si es caso alguna variable ya que se encontrarán diversos problemas de cálculo.

La matriz S recoge toda la estructura de relación entre variables, a partir de ella se han establecido medidas globales análogas a la varianza univariante, las más utilizadas son:

-la varianza generalizada $|S|$

-la varianza total traza(S)

TRASFORMACIONES LINEALES

Frecuentemente se definen nuevas variables por transformación lineal de las originales (que resumiremos en la variable vectorial \bar{x}). Sea p.e. $y = \bar{a}^T \bar{x}$. Su media es $\bar{y} = \bar{a}^T \bar{x}$ y su

$$y = a_1 x_1 + a_2 x_2 + \dots + a_p x_p$$

varianza $S_y^2 = \bar{a}^T S \bar{a}$. Si en vez de una nueva variable son q nuevas

$$S_{ii} = S_i^2$$

variables de la forma:

$$\bar{y} = A \bar{x} + \bar{b}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} y_1 = a_{11} x_1 + \dots + a_{1p} x_p + \\ y_2 = a_{21} x_1 + \dots + a_{2p} x_p + \\ \vdots \\ y_q = a_{q1} x_1 + \dots + a_{qp} x_p + \end{array} \right.$$

Si llamamos S_y a la matriz de varianzas-covarianzas de las nuevas variables y, S_x a la matriz de varianzas covarianzas de las variables originales. Resulta:

$$\boxed{S_y = A S_x A^T}$$

Entre las transformaciones más usuales figuran:

a) Reducción de escala a varianza unitaria común:

$$\bar{y}_r = D^{-1}(\bar{x}_r - \bar{\bar{x}}_r)$$

en la que $S_y = R$

b) Trasformación de Mahalanobis a variables de varianza unitaria incorreladas:

$$\bar{y}_r = S^{-1/2}(\bar{x}_r - \bar{\bar{x}}_r)$$

$$Y = S^{-1/2} H X$$

en la que $S_y = I$ matriz identidad.

c) Trasformación de componentes principales a variables incorreladas con varianza total igual a la original:

$$\bar{y}_p = G^T(\bar{x}_r - \bar{\bar{x}}_r)$$

Siendo G la matriz de vectores propios ortogonales de S , que junto a la matriz diagonal L de valores propios l_i , da lugar a la descomposición espectral de S en la forma:

$$S = GLG^T$$

resultando:

$$S_y = L \quad ; \quad |S| = |L| = \prod_{i=1}^{i=p} l_i \quad ; \quad \text{tr}S = \text{tr}L = \sum_{i=1}^{i=p} l_i$$

IDEAS GEOMÉTRICAS

A partir de la matriz de datos X , podemos imaginar dos representaciones geométricas de interés:

a) Si se pretende representar las variables con el fin de

visualizar las relaciones entre columnas de X, éstas pueden ser representadas por p puntos (los p vectores columna) en un espacio n-dimensional en el que los n ejes están formados por los n individuos o muestras. Si la matriz de partida es la matriz centrada $Y=HX$, el coseno de los ángulos formados por dos vectores columna (variables) será el coeficiente de correlación entre las dos variables.

b) Si se pretende representar las muestras, individuos u objetos con el fin de visualizar las relaciones entre filas de X, éstas se representarán por n puntos (los n vectores fila) en un espacio de p dimensiones en el que los p ejes están formados por las p variables. Una forma natural de comparar dos muestras \bar{x}_r , y

\bar{x}_s es mediante su distancia euclídeana u otra obtenida tras una transformación del tipo de las mencionadas en el apartado anterior (por ejemplo la distancia de Mahalanobis $D_{rs} = (\bar{x}_r - \bar{x}_s)^T S^{-1} (\bar{x}_r - \bar{x}_s)$ sobre la que subyacen el test T^2 de Hotelling, el análisis discriminante, y algunos métodos de formación de conglomerados).

REPRESENTACIONES GRÁFICAS

Previo a cualquier análisis es siempre interesante la realización de representaciones clásicas sobre los datos disponibles. Así la realización de gráficas univariantes del tipo de histogramas, gráficos de puntos, representaciones de tronco y ramas, gráficos de Box, ..., nos permitirá completar el trabajo

previo de depuración de datos y detección de valores aberrantes, darnos una idea de la forma de la distribución de cada variable, sugerirnos las transformaciones adecuadas para acercarnos a la normalidad, darnos una idea de las relaciones entre escalas de medida de las variables,... No se recalcará nunca lo suficiente la importancia de estas labores previas sobre las que descansa la bondad de los análisis siguientes y que a pesar de su sencillez⁴ son a menudo dejadas a un lado dando lugar a conclusiones totalmente falseadas. Las representaciones bidimensionales en forma de gráficos de puntos en X-Y, nos permitirá vislumbrar las relaciones entre variables que mas tarde se estudiarán, así como las posibles asociaciones o agrupaciones entre individuos.

Se han realizado numerosos intentos para obtener representaciones visuales de datos en mas de dos dimensiones, como .p.e. glifos, estrellas, caras de Chernoff,...,pero quizás la mas completa sea la representacion mediante curvas armónicas de Andrews. En ella se representa un punto \vec{x} de p componentes

$x_1, x_2, x_3, \dots, x_p$ mediante la curva:

$$f(t) = \frac{x_1}{\sqrt{2}} + x_2 \sin t + x_3 \cos t + x_4 \sin 2t + x_5 \cos 2t + \dots$$

MÉTODOS DE FORMACIÓN DE CONGLOMERADOS

El objetivo esencial de los métodos de formación de conglomerados es la clasificación de individuos-muestras (o en su caso de variables) en grupos naturales. Estos individuos pueden corresponder a una población completa, a una muestra de una población mayor, o a grupos de muestras de la población. Se trata de formar, a partir de la totalidad de individuos disponible, grupos de estos excluyentes (aunque no necesariamente) y exhaustivos, de manera que los individuos de un mismo grupo sean lo más parecidos posible entre ellos (de acuerdo a alguna medida de similaridad, distancia, o asociación) y que los individuos en grupos distintos sean lo más diferentes (en sentido de distantes) posible. El conjunto de estas agrupaciones forma lo que denominaremos una partición. La formación de grupos mencionada, puede tomar la forma de una partición directa en grupos en general disjuntos, ya expuesta, o bien en particiones que a su vez se subdividen en otras de grupos más pequeños o se agrupan en otras mayores, finalizando eventualmente en una estructura jerárquica completa del conjunto de individuos. Esta estructura constituye un árbol jerárquico o dendograma.

Es importante distinguir los métodos de formación de conglomerados de otros cuyos métodos y objetivos son distintos, así p.e.: el "análisis discriminante" parte de grupos ya formados

y trata de definir las reglas para proceder a la clasificación de un nuevo individuo dentro de las clases previamente definidas, la "disección" trata de dividir un grupo homogéneo en subgrupos por razones de utilidad práctica sin criterios que traten de desenmascarar agrupaciones naturales, la "segmentación" trata de formar grupos manteniendo la contigüidad y ordenación de individuos de acuerdo a criterios externos, la "seriación" trata de ordenarlos naturalmente; asimismo métodos similares a los que se van a exponer forman grupos naturales sin exigir que sean disjuntos, otros conducen a definir "grados de pertenencia" a grupos, otros determinan las denominadas "clases latentes", tales que las variables originales condicionadas a la pertenencia a los grupos sean independientes....

MÉTODOS JERÁRQUICOS

La formación de árboles jerárquicos puede realizarse bien sea partiendo de n grupos (tantos como individuos), para sucesivamente pasar a un menor número de grupos al agrupar aquellos entre sí, hasta finalizar eventualmente con un solo grupo (métodos ascendentes); bien partiendo de una agrupación formada por todos los individuos, llegar, mediante particiones sucesivas en dos o más grupos, a formar eventualmente n grupos de un individuo cada uno (métodos descendentes). Vamos a exponer los métodos mas comúnmente utilizados.

a) Métodos ascendentes

De entre los algoritmos aglomerativos utilizados el más sencillo y usual, que actúa por formación de cadenas binarias, es el siguiente:

- 1) Comienza con n conglomerados, uno por cada individuo.

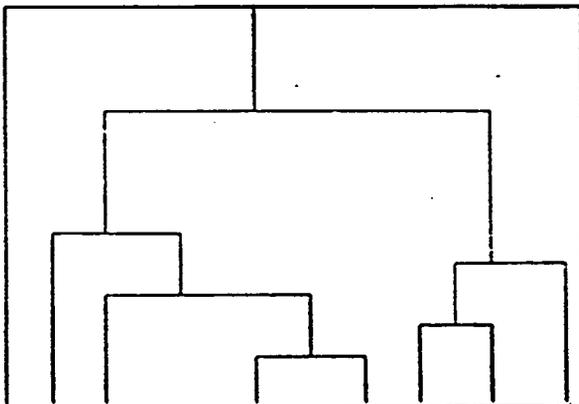
2) Reúne los dos individuos más cercanos, p.e. el r y el s , en un solo grupo (r,s) , quedando por lo tanto $(n-1)$ grupos.

3) Determina la distancia entre el nuevo grupo (r,s) y los restantes.

4) Reúne los dos 'conglomerados' más cercanos, que serán bien dos individuos, bien un individuo y el grupo (r,s) .

5) Determina las distancias entre los $(n-2)$ grupos. Continúa reuniendo grupos bien por asociación de individuos, de un individuo con un grupo, o, de dos grupos entre sí, siempre con el criterio de la menor distancia, así como determinando las nuevas distancias entre grupos creados por asociación de otros.

Finalmente se llegará a un dendograma de la forma:



A partir del dendograma pueden obtenerse diversas particiones. Para ello basta con 'cortar' el árbol por una determinada horizontal. Como muy frecuentemente el eje vertical indica el valor de la distancia a la cual se ha

llevado a cabo la reunión correspondiente, el corte anteriormente indicado deberá hacerse atravesando líneas verticales relativamente largas, lo que indicará que la reunión de grupos separados precisa de un fuerte incremento de la distancia de unión. Como puede ya suponerse, el dendograma anteriormente presentado depende fuertemente de la forma de medir o definir tanto las distancias entre individuos, como las distancias entre grupos de individuos.

El método de agregación expuesto, reúne en cada etapa los dos grupos más cercanos como se ha indicado en el punto 2). Por ello se denomina método de agregación por pares ('Pair method'). Otro método alternativo consiste en fijar para cada etapa de agregación un umbral de distancia, agrupando todos los grupos distantes menos del umbral en cada etapa. Esto conduce a que en cada etapa se fusionen un número variable de grupos (posiblemente mayor que dos) en uno sólo. Por ello se denomina método de agregación variable ('Variable method').

b) métodos descendentes

Estos métodos proceden por dicotomías sucesivas del conjunto global de individuos. Son menos utilizados que los anteriores (véase más adelante segmentación de variables cualitativas)

DISTANCIAS DISIMILITUDES SIMILITUDES Y MEDIDAS DE ASOCIACIÓN

Sean dos puntos P y Q representativos de dos individuos. Se define como una distancia entre estos puntos, a una función real $d(P,Q)$ que cumple las siguientes propiedades:

- 1) Simetría, $d(P,Q)=d(Q,P)$
- 2) No negatividad, $d(P,Q) \geq 0$
- 3) Identidad, $d(P,P)=0$
- 4) Definición, $d(P,Q)=0$, si y solo si $P=Q$.
- 5) Desigualdad triangular, $d(P,Q) \leq d(P,R)+d(R,Q)$

Si bien una métrica debe satisfacer las condiciones anteriores, en muchos casos basta, y además solo es posible, definir una

medida que satisfaga los puntos 1), 2) y 3). En este caso hablaremos de medida de disimilaridad. Análogamente y como medida complementaria a la anterior se definen las medidas de similaridad.

Las distancias de utilización mas usual suelen ser:

a) variables cuantitativas

1) Distancias en un espacio euclidiano deducidas de una norma. Sea Q la forma cuadrática asociada:

Sea Q la matriz unidad I . La distancia euclídea será:

$$d^2(i, j) = \sum_{k=1}^{k=p} (x_i^k - x_j^k)^2$$

Sea Q una matriz diagonal de los inversos de las varianzas $(1/\sigma^2)$, se tendrá entonces la distancia de Pearson:

$$d^2(i, j) = \sum_{k=1}^{k=p} (x_i^k - x_j^k)^2 / \sigma_k^2$$

Sea Q una matriz diagonal de los inversos de los recorridos de cada variable, se obtiene la distancia:

$$d^2(i, j) = \sum_{k=1}^{k=p} (x_i^k - x_j^k)^2 / \max_{1, \dots, n} (x_i^k - x_n^k)$$

Sea Q el inverso de la matriz de varianzas-covarianzas Σ^{-1} , se tendrá entonces la distancia de Mahalanobis:

$$d^2(i, j) = (\bar{x}_i - \bar{x}_j)^T \Sigma^{-1} (\bar{x}_i - \bar{x}_j)$$

Nótese como la distancia de Pearson iguala las escalas de las diferentes variables, evitando la influencia de la escala de medida en el valor de la distancia. La distancia de

→ Se utilizan muy raramente.

Mahalanobis toma en cuenta la estructura de correlación existente entre las variables, eliminando su efecto.

2) Distancias de Minkowski. Son de la forma:

$$d(i, j) = \left(\sum_{k=1}^{k=p} |x_i^k - x_j^k|^{\lambda} \right)^{1/\lambda}$$

Dependiendo del parámetro λ se obtienen diferentes distancias. Así para $\lambda = 1/2$ se tendrá la distancia euclídeana anteriormente considerada. Para $\lambda = 1$ se tiene la distancia de Manhattan o distancia por manzanas de ciudad, debido a que indica en una ciudad con calles perfectamente rectangulares entre sí la distancia que ha de recorrerse para ir de un punto a otro:

$$d(i, j) = \sum_{k=1}^{k=p} |x_i^k - x_j^k|$$

Como caso extremo de las distancias de Minkowski se tiene la distancia:

$$d(i, j) = \max |x_i^k - x_j^k|$$

Otras posibles distancias p.e. la de chi-dos se expondrán en contextos más adecuados.

b) variables cualitativas

Consideremos una clasificación de cada individuo en una de las p categorías posibles. Sea x_i^f la proporción que una población

de tamaño n_r tiene de la categoría i . Naturalmente $\sum_{i=1}^{i=p} x_r^i = 1$.

Veamos algunas medidas de distancia entre las distintas poblaciones r .

1) Distancia euclídea. Análoga a la definida anteriormente:

$$d^2(r, s) = \sum_{i=1}^{i=p} (x_r^i - x_s^i)^2$$

2) Distancia del tipo de Mahalanobis

Supuesta la existencia de unas probabilidades multinomiales sobre cada una de las p modalidades, se tendrá que

$\Sigma^{-1} = \text{diag}(p_1^{-1} \dots p_p^{-1})$. Así utilizando distintas hipótesis para la determinación de las p_i , se llegan a distancias del tipo:

$$d(r, s) = \sum_{i=1}^{i=p} (x_r^i - x_s^i)^2 / a_i$$

En las que las a_i son estimaciones de las p_i . Pudiendo utilizarse p.e.: $a_i = (x_r^i + x_s^i) / 2$ o bien una media global o

ponderada de las proporciones de las diferentes poblaciones en la modalidad i .

3) Distancias de Bhattacharyya

Dado que la suma de las proporciones de cada población es la unidad podemos considerar las raíces cuadradas de estas proporciones, con lo que cada población puede representarse mediante un punto en una esfera en R^p . De esta forma la distancia

entre dos poblaciones puede determinarse mediante el coseno del ángulo formado por los vectores cuyos extremos son los puntos de la esfera (D^1_{rs}), o bien mediante la longitud de la cuerda que une estos puntos (D^2_{rs}). Así:

$$D^2_{rs} = \sum_{i=1}^{1+p} (\sqrt{x_r^i} - \sqrt{x_s^i})^2$$

Al igual que anteriormente dejamos las distancias chi-dos para más adelante, que se verá al tratar el análisis de correspondencias. Las medidas de distancia aportadas por la teoría de la información constituyen otro grupo específico, que dejamos a un lado, ya que parece más oportuno tratarlas con una óptica más completa, que alargaría la exposición.

c) variables bivalentes

Es muy frecuente que las variables cualitativas se codifiquen en forma de variables bivalentes, que responden a la presencia (valor +1) o ausencia (valor 0) de un determinado atributo o modalidad de una variable cualitativa en la muestra considerada.

Sea p el número total de atributos que se toman en consideración. A la muestra i le corresponderán una serie de p valores +1, o, 0, x_i^k , y a la muestra j los valores x_j^k . Llamemos a al número de concordancias positivas entre los individuos i y

$$a = \sum_{k=1}^{k=p} x_i^k x_j^k$$

j

Sea b el número de discordancias por ausencia de una característica en i y presencia en j

Sea c el número de discordancias por presencia de una

$$b = \sum_{k=1}^{k=p} (1-x_i^k) x_j^k$$

característica en i y ausencia en j

$$c = \sum_{k=1}^{k=p} x_i^k (1-x_j^k)$$

Sea d el numero de concordancias por ausencia de características en i y j

$$d = \sum_{k=1}^{k=p} (1-x_i^k) (1-x_j^k)$$

Según el significado que se da a las coincidencias positivas (presencia), y, a las negativas (ausencia) que como es lógico no tienen porque tener igual importancia (p.e. no es lo mismo el grado de semejanza que establece el hecho de que dos muestras contengan oro, al que el que ambas no lo contengan) se han elaborado distintos índices de similaridad (y por lo tanto también de disimilaridad)

Pongamos como ejemplos los siguientes:

Índice de Jaccard = $a/(b+c+d)$

" Sokal-Michener = $(a+d)/p$

" Czekanowski = $2a/(2a+b+c)$

" Russel-Rao = a/p

"(1) Kulczinski = $(a+d)/(b+c)$

" Sokal-Sneath = $a/(a+2(b+c))$

" Rogers-Tanimoto = $(a+d)/(a+d+2(b+c))$

c) variables mixtas

Si las variables proceden de determinaciones tanto cualitativas como cuantitativas, Gower, propuso el siguiente índice de

disimilaridad:

$$d(i, j) = \sum_{k=1}^{k=p} |x_i^k - x_j^k| / r_k$$

Donde r_k es el recorrido en el caso de variables cuantitativas, y vale uno en el caso de cualitativas. Nótese como con ello se logra una escala comparable para todas las variables. Como las medidas anteriores están todas entre 0 y 1, pueden definirse las disimilaridades a partir de los índices de similaridad I, mediante:

$$d=1-I$$

DISTANCIAS ENTRE GRUPOS. ESTRATEGIAS DE AGRUPACIÓN

Tan importante como la definición de distancias entre dos individuos es la definición de la distancia entre un individuo y un grupo, así como la existente entre dos grupos de individuos. Es posible para ello elaborar varias medidas o estrategias. Las más usuales son:

a) distancia ultramétrica inferior maximal

También llamada ultramétrica subdominante, conduce al criterio de agregación de la distancia o salto mínimo. En ella la distancia entre dos grupos a y b es la siguiente:

$$d(a, b) = \inf\{d(i, j) : i \in a, j \in b\}$$

Es decir la distancia entre dos grupos es igual a la menor distancia entre dos individuos, cada uno de uno de los dos grupos.

El efecto de la utilización de esta distancia es la creación de grupos alargados (efecto cadena) , dado que basta que dos grupos tengan dos individuos próximos para que se agrupen entre

sí.

Es muy frecuente la referencia a esta estrategia con su denominación en inglés "single linkage clustering"

b) distancia superior minimal

También llamada superdominante, conduce al criterio del diámetro máximo. La distancia entre dos grupos a y b viene dada por:

$$d(a,b) = \sup\{d(i,j); i \in a, j \in b\}$$

Es decir la distancia entre grupos es igual a la mayor distancia entre dos individuos uno de cada grupo. Conduce a grupos más "esféricos" y suele identificarse por su denominación inglesa "complete linkage clustering".

c) distancia media

Representa un punto de vista intermedio entre los dos anteriores. Viene dada por:

$$d(a,b) = \sum_{i \in a, j \in b} d(i,j) / n_a n_b$$

Siendo n_a y n_b el número de individuos de los grupos a y b respectivamente.

Como indica la fórmula expuesta, esta distancia representa la media de las distancias iniciales entre los individuos que forman los dos grupos. La denominación inglesa correspondiente a este método de agregación es "average linkage clustering".

En este método se distinguen comunmente dos versiones: Métodos con ponderación ('Weighted methods') o sin ponderación ('Unweighted methods') según se ponderen o no los individuos en el curso de la fusión. La formulación presentada anteriormente corresponde a un método sin ponderación.

Así según la clasificación de Sokal y Sneath, se suelen utilizar las siglas:

UVGM	Método de formación de Grupos Variable No Ponderado
WVGM	Método de formación de Grupos Variable Ponderado
UPGM	Método de formación de Grupos por Pares No Ponderado
WPGM	Método de formación de Grupos por Pares Ponderado

La distinción entre métodos ponderados y no ponderados puede verse en el siguiente ejemplo:

Consideremos el grupo a formado por la fusión de los grupos 1 y 2 de n_1 y n_2 individuos respectivamente, y el grupo b formado por un solo individuo p.e. el 3. Sean $d(1,3)$ y $d(2,3)$ las distancias entre los grupos 1 y 2 al 3. La distancia entre A y B será:

a) Caso no ponderado: $d(a,b) = (n_1 d(1,3) + n_2 d(2,3)) / (n_1 + n_2)$

b) Caso ponderado: $d(a,b) = (d(1,3) + d(2,3)) / 2$

Si bien parece paradójico la inclusión de los ponderadores n_1 y n_2 en el caso no ponderado y su exclusión en el ponderado, esta terminología resulta clara si se tiene en cuenta que el peso de los individuos en la determinación de las distancias es, en el caso ponderado tanto menor cuanto su fusión en el grupo haya sido más temprana, y, en el caso no ponderado igual para todos ellos.

d) Otras distancias. Espacios euclídeos

Cuando las medidas son representables en espacios euclídeos, los criterios de agregación, además de los anteriormente presentados, pueden ampliarse en gran número. Asignando a cada individuo un peso (que en muchos casos será la unidad), y a cada grupo un peso igual a la suma de los de los

sí.

Es muy frecuente la referencia a esta estrategia con su denominación en inglés ''single linkage clustering''

b) distancia superior minimal

También llamada superdominante, conduce al criterio del diámetro máximo. La distancia entre dos grupos a y b viene dada por:

$$d(a,b) = \sup\{d(i,j); i \in a, j \in b\}$$

Es decir la distancia entre grupos es igual a la mayor distancia entre dos individuos uno de cada grupo. Conduce a grupos más ''esféricos'' y suele identificarse por su denominación inglesa ''complete linkage clustering''.

c) distancia media

Representa un punto de vista intermedio entre los dos anteriores. Viene dada por:

$$d(a,b) = \sum_{i \in a, j \in b} d(i,j) / n_a n_b$$

Siendo n_a y n_b el número de individuos de los grupos a y b respectivamente.

Como indica la fórmula expuesta, esta distancia representa la media de las distancias iniciales entre los individuos que forman los dos grupos. La denominación inglesa correspondiente a este método de agregación es ''average linkage clustering''.

En este método se distinguen comunmente dos versiones: Métodos con ponderación ('Weighted methods') o sin ponderación ('Unweighted methods') según se ponderen o no los individuos en el curso de la fusión. La formulación presentada anteriormente corresponde a un método sin ponderación.

Así según la clasificación de Sokal y Sneath, se suelen utilizar las siglas:

UVGM Método de formación de Grupos Variable No Ponderado

WVGM Método de formación de Grupos Variable Ponderado

UPGM Método de formación de Grupos por Pares No Ponderado

WPGM Método de formación de Grupos por Pares Ponderado

La distinción entre métodos ponderados y no ponderados puede verse en el siguiente ejemplo:

Consideremos el grupo a formado por la fusión de los grupos 1 y 2 de n_1 y n_2 individuos respectivamente, y el grupo b formado por un solo individuo p.e. el 3. Sean $d(1,3)$ y $d(2,3)$ las distancias entre los grupos 1 y 2 al 3. La distancia entre A y B será:

a) Caso no ponderado: $d(a,b) = (n_1 d(1,3) + n_2 d(2,3)) / (n_1 + n_2)$

b) Caso ponderado: $d(a,b) = (d(1,3) + d(2,3)) / 2$

Si bien parece paradójico la inclusión de los ponderadores n_1 y n_2 en el caso no ponderado y su exclusión en el ponderado, ésta terminología resulta clara si se tiene en cuenta que el peso de los individuos en la determinación de las distancias es, en el caso ponderado tanto menor cuanto su fusión en el grupo haya sido más temprana, y, en el caso no ponderado igual para todos ellos.

d) Otras distancias. Espacios euclídeos

Cuando las medidas son representables en espacios euclídeos, los criterios de agregación, además de los anteriormente presentados, pueden ampliarse en gran número. Asignando a cada individuo un peso (que en muchos casos será la unidad), y a cada grupo un peso igual a la suma de los de los

individuos que lo componen, se pueden utilizar por ejemplo los siguientes criterios de agregación:

Criterio de inercia interna que consiste en agregar paso a paso las dos clases tales que el momento de orden dos de su unión sea el menor, criterio de la varianza que toma como medida de distancia entre clases a la varianza de su unión, criterio de la inercia de la partición que reúne aquellas clases que hacen máxima la inercia de la partición inmediatamente alcanzable, etc...

e) método flexible

Este método utiliza como fórmula de recurrencia para la determinación de las nuevas distancias una vez que se ha producido la reunión de los grupos b y c la siguiente:

$$d(a, b \cup c) = \alpha_b d(a, b) + \alpha_c d(a, c) + \beta d(b, c) + \gamma |d(a, b) - d(a, c)|$$

Los distintos valores para las α -s, β , y γ conducen a diversos criterios, entre ellos los vistos en apartados anteriores.

CORRELACIÓN COFENETICA

Una vez realizada la clasificación ascendente es posible asignar un nuevo índice de disimilaridad entre dos individuos, consecuencia del dendograma realizado, mediante el valor δ de la distancia requerida para formar la menor clase que contiene a los dos individuos. Calculando la correlación entre las disimilaridades originales y los valores δ se determina el coeficiente de correlación cofenética que indica el grado de distorsión creado por la clasificación jerárquica elaborada.

SEGMENTACIÓN DE VARIABLES CUALITATIVAS

a) Método de Williams-Lambert

Sean n individuos de los que se observan p variables

cualitativas. De cada par de variables cualitativas puede obtenerse una tabla de contingencia. Sean k_{ij} las frecuencias absolutas de las modalidades i de una variable I y j de la variable J . Determinamos:

$$\chi^2(I, J) = \sum_{i=1, j=1}^{i=p, j=q} \left(\frac{k_{ij}^2}{k_i k_j} - 1 \right)$$

Con lo que, para cada variable es posible determinar:

$$\phi(I) = \sum_{j=1}^{j=p} \chi^2(I, J)$$

Este valor mide la cantidad de información aportada por I sobre el resto de las variables. Seleccionando la variable cuya ϕ sea mayor, se dividen sus modalidades en dos grupos a y b , tales que siendo:

$$k_{aj} = \sum_{i \in a} k_{ij}; k_{bj} = \sum_{i \in b} k_{ij}$$

El valor $\phi(K)$ correspondiente a la nueva variable de dos modalidades definida anteriormente sea máximo.

A continuación se sigue el proceso con una nueva variable. Si existe una variable de particular importancia, como p.e. en una clasificación de zonas geológicas, la indicadora de presencia o ausencia de yacimientos minerales, será ésta y no la de mayor valor ϕ , la que se utilizará en la partición dando lugar a una segmentación de los individuos.

MÉTODOS DE PARTICIÓN DIRECTA

Consideraremos dos casos generales: El de muestras singulares en el que se trata de realizar agrupamientos a partir de n individuos de forma análoga a la expuesta hasta ahora, y el de muestras múltiples en las que se parte de m grupos cada uno de ellos homogéneos internamente, compuestos de n_j muestras individuales.

a) Caso de muestras singulares

Sean n individuos que tratamos de agrupar en g subpoblaciones que supondremos responden a subpoblaciones reales. Supondremos que a cada una de ellas, le caracteriza una densidad de probabilidad $f(\bar{x}, \alpha_i)$. Sean n parámetros adicionales $\beta_1 \dots \beta_n$ que indican para cada individuo su grupo de pertenencia.

La función de verosimilitud será entonces:

$$L(\beta_1 \dots \beta_n, \alpha_1 \dots \alpha_g) = \prod_{v_i/\beta_i=1} f(\bar{x}_1, \alpha_1) \dots \prod_{v_i/\beta_i=g} f(\bar{x}_1, \alpha_g)$$

Por lo tanto el problema solo consiste en asignar los valores β y determinar los vectores de parámetros $\alpha_1, \dots, \alpha_n$ que maximicen la función anterior. Su resolución no es sencilla, por lo que se recurre a algoritmos que determinen máximos relativos. Estos se basan en que supuesta $\bar{b}, \alpha_1 \dots \alpha_g$, la solución óptima, si un individuo \bar{x} asignado al grupo 1, lo integramos en el grupo k , se cumplirá:

Lo que nos suministrará la regla de asignación.

$$f(\bar{X}, \alpha_1) \geq f(\bar{X}, \alpha_k)$$

En el caso de que las poblaciones sigan distribuciones normales multivariante, de distintas matrices de varianzas-covarianzas, la maximización de la verosimilitud equivale a minimizar el producto:

$$\prod |S_r|^{n_r}$$

Y si se puede suponer la igualdad de las matrices anteriores se reducirá a minimizar:

$$\det(W)$$

Siendo W la matriz que se obtiene mediante suma de las matrices de sumas de cuadrados y productos cruzados centrados consideradas aisladamente cada uno de los grupos. Es la denominada matriz de suma de cuadrados y productos cruzados interna.

Fijado el número de grupos de la partición g , los diversos algoritmos parten de una asignación de individuos a los g grupos mediante diversos criterios, (aleatorio, a través de puntos semilla, indicados por el usuario...), y realiza la reasignación de individuos a los grupos, de forma que se produzca una mejora en la función objetivo.

Una vez obtenida la partición existe el problema de decidir si ésta responde a alguna realidad. Ello puede hacerse utilizando el estadístico:

$$\frac{|W|}{|W+B|}$$

Siendo B la matriz de suma de cuadrados y productos cruzados de un grupo de g individuos situados en los centros de gravedad de los grupos a los que se han asignado masas iguales al número

de individuos que forman el grupo o a la suma de las masas de los individuos. La distribución de este estadístico dada la forma de generación de los grupos no es conocida, pero su valor da un índice de validez de la partición.

Un problema previo es la decisión sobre el número de grupos g . Esta se puede basar en la imagen de una partición jerárquica, en el valor de $\sqrt{n/2}$, en la determinación del valor g que minimiza $g^2 \det(W) \dots$

b) caso de muestras múltiples

En este caso y supuesta la multinormalidad, y la igualdad de las matrices de varianzas-covarianzas es posible estimar la matriz de varianzas-covarianzas Σ , ya que al disponer de m muestras múltiples compuestas de n_i muestras individuales, se puede determinar las W_i ($i=1, \dots, m$). Si $W=W_1+\dots+W_m$ la estimación de Σ puede hacerse utilizando como estimador $W/n-m$

Siendo $n=n_1+\dots+n_m$.

El criterio de optimalidad que resulta de la aplicación de (1), conduce al siguiente resultado:

Sea N_k el número de muestras individuales del grupo k , D_{ij}^2 la distancia de Mahalanobis entre la media de las muestras múltiples i y j . Basta determinar el mínimo de:

$$w_g^2 = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{k-g} N_k^{-1} \sum n_i n_j D_{ij}^2$$

ANÁLISIS DE LA VARIANZA MÚLTIPLE

El problema que trata de resolver el análisis de la varianza múltiple es el siguiente: Dados g grupos de individuos en los que se han determinado p variables, ¿Existe alguna diferencia entre ellos en lo que se refiere a sus valores medios, o vector de medias?. Para solucionarlo se supone que los datos de los g grupos proceden de g poblaciones multinormales de igual matriz de varianzas-covarianzas, y se actúa de forma análoga al análisis de la varianza unidimensional.

En el análisis de la varianza unidimensional, para testificar la igualdad de las medias de g grupos, se parte de dos estadísticos: Media de cuadrados entre grupos (MCG) y, Media de cuadrados dentro de los grupos o media de cuadrados de error (MCE). El primero es igual a la suma de cuadrados de las diferencias entre las medias de los g grupos y la media global de todos los datos, ponderados por el número de individuos de cada grupo, dividida por el número de grupos menos uno. La segunda (MCE) es igual a la suma de cuadrados de las diferencias de cada dato a la media de su grupo, dividida por el número total de datos menos el número de grupos. En caso de que todos los grupos tengan igual media poblacional, ambos estadísticos estiman de forma centrada la varianza, supuesta común, de todas las poblaciones; es decir el valor esperado de ambas es la varianza σ^2 de la población común de procedencia. Sin embargo, si las poblaciones tienen medias distintas la esperanza de la MCG ya

$$\left(c - \frac{a-b+1}{2}\right) \ln \Lambda$$

ab grados de libertad.

En caso $b=1$ $\frac{1-\Lambda}{\Lambda} \frac{c-a+1}{a}$ puede aproximarse mediante una F-Fisher-

Snedecor de a y $c-a+1$ grados de libertad, y en caso $b=2$

$\frac{1-\Lambda^{1/2}}{\Lambda^{1/2}} \frac{c-a+1}{a}$ también por una F de $2a$ y $2(c-a+1)$ grados de

libertad.

no es σ^2 , sino mayor que ella. Por lo tanto

MCG/MCE

es cercano a uno en caso de igualdad de medias, y es mayor en caso de desigualdad entre grupos.

El estudio de la distribución de MCG/MCE en caso de igualdad de grupos conduce a la utilización de la distribución de Fisher-Snedecor como elemento de comparación. Así si el cociente anterior es anormalmente alto se admitirá la existencia de desigualdad entre grupos, al contrario si no se separa significativamente de 1 se supondrán los grupos como procedentes de poblaciones de igual valor medio.

De forma análoga en el análisis de la varianza múltiple se comparan las matrices W de suma de cuadrados y productos cruzados interna, y la matriz B de suma de cuadrados y productos cruzados entre grupos; ambas definidas anteriormente. La comparación entre ambas se hace en este caso mediante:

$$\frac{|W|}{|W+B|}$$

utilizando como término de comparación la distribución lambda de Wilks, que es la que corresponde al cociente anterior en caso de igualdad de los vectores medios poblacionales.

La distribución de Wilks, anteriormente considerada, se especifica por tres parámetros, a=dimensionalidad de los datos, b=n° de grupos que se comparan menos uno, es decir los grados de libertad de la comparación entre grupos, c= n° de muestras menos el n° de grupos menos, es decir los grados de libertad del error.

Como aproximaciones a la distribución de Wilks, puede emplearse: que puede aproximarse mediante una distribución chi-cuadrado de

ANALISIS DE LA DIMENSIONALIDAD

Los g vectores de medias poblacionales definen en general un espacio de $g-1$ dimensiones. En caso de igualdad de vectores de medias poblacionales el espacio definido será un punto, y por lo tanto de dimensión nula. Entre ambos casos extremos pueden darse toda la gama de posibilidades.

La dimensionalidad del espacio anterior será la misma que la de la matriz B análoga a la B pero utilizando las medias de las poblaciones en vez de la de las muestras. Naturalmente el análisis sólo puede hacerse a través del estadístico B , que en cierta manera refleja el comportamiento de B .

Para ello se determinan las soluciones $\alpha_1, \dots, \alpha_{g-1}$ de la ecuación:

$$|B - \alpha W| = 0$$

Si el rango de B es $s < g-1$, $\alpha_{s+1}, \dots, \alpha_{g-1}$, serán nulas. Su estudio puede hacerse basándose en el hecho de que si la dimensionalidad de B es s la distribución de probabilidades de $(n-g)(\alpha_{s+1} + \dots + \alpha_{g-1})$ es asintóticamente la de una chi-cuadrado de $(p-s)(g-s-1)$ grados de libertad.

VARIABLES CANONICAS

En el apartado anterior se ha visto como los vectores de medias de los g grupos definen un espacio de dimensión s igual o menor que $g-1$. Si por ejemplo s fuese dos, se podrían representar los datos sobre un plano en el que se destacaría sin pérdida de información la separación de las medias de los grupos.

Supongamos que deseamos definir una nueva variable tal que sea

la que mejor separe los grupos unos de otros. El grado de separación entre grupos, es lógico medirlo mediante el cociente MCG/MCE visto anteriormente.

Sea z una nueva variable combinación lineal de las p originales:

$$z = \bar{a}^T \bar{X}$$

La relación entre medias de cuadrados de la nueva variable será:

$$\frac{MCG(z)}{MCE(z)} = \frac{n-g}{g-1} \frac{\bar{a}^T B \bar{a}}{\bar{a}^T W \bar{a}}$$

$$MCG(z)/MCE(z) = (a^T B a / (g-1)) / (a^T W a / (n-g))$$

Se trata pues de determinar el vector \bar{a} tal que maximice el cociente anterior. La solución que se obtiene por el método usual de obtención de máximos es:

$\bar{a} = \bar{a}_1$. Siendo a_1 la solución de la ecuación (1):

$$(B - \alpha W) \bar{a} = 0$$

Correspondiente al mayor valor α_1 solución de (2):

$$(B - \alpha W) = 0$$

Si se deseara obtener una segunda variable ortogonal a la anterior, también combinación lineal de las originales, bastaría determinar un nuevo vector a que maximice el cociente MCG/MCE, con la condición de ortogonalidad correspondiente. La solución resulta ser el vector a_2 solución de (1) correspondiente al valor $\alpha = \alpha_2$ segundo valor mayor solución de (2).

A estas nuevas variables se las denomina variables canónicas.

MODELO LINEAL MULTIVARIANTE

Sea la matriz de datos X de n filas y p columnas. Supóngase que las $q < p$ primeras columnas son n realizaciones de q variables aleatorias cuya distribución se supone multinormal de matriz de varianzas-covarianzas constante, y cuyo vector de medias depende linealmente de los valores que toman las $p-q$ variables restantes. Sea el vector de medias:

$$(E(x_1), \dots, E(x_q))^T = D\mathbf{x}$$

Siendo: D la matriz $q \times (p-q+1)$ de coeficientes β .

\mathbf{x} un vector columna cuyo traspuesto es $(1 \ x_{q+1} \dots \ x_p)$.

Sea H una matriz $(p-q+1) \times n$ formada por la trasposición de la matriz $n \times (p-q+1)$ cuya 1ª columna es toda de unos y el resto las $p-q$ columnas de X , la estimación de D será de forma análoga al caso del modelo lineal usual:

$$(H^T H)^{-1} H^T X_q$$

donde X_q está formada por las q primeras columnas de la matriz de datos X .

Otros resultados son análogos. Por su interés solo consideraremos la contrastación de la hipótesis nula $D=0$. Para ello se utiliza el estadístico:

$$\frac{|S|}{|S_{11}| \cdot |S_{12}|}$$

Siendo S_{11} y S_{12} las submatrices de la partición de S :

$$S = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix}$$

El estadístico anterior sigue una distribución lambda de Wilks

de $q(p-q)$, $p-q$, $n-p+q-1$ grados de libertad.

El interés del test anterior radica en que soluciona el problema que se plantea con los tests múltiples.

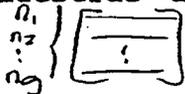
ANÁLISIS DISCRIMINANTE

Considérese g grupos o poblaciones G_1, \dots, G_g , definidos de una u otra forma. Supongamos que disponemos de los p valores que toma un individuo sobre p variables. El problema del análisis discriminante es el de diseñar una regla para asignar el individuo anterior a uno de los g grupos previos.

La definición de los g grupos puede venir dada de diversas maneras:

a) Mediante el conocimiento de la distribución de probabilidades de las p variables, en cada uno de los grupos. Esta puede expresarse p.e. por las densidades de probabilidad $f_i(\bar{x})$ de cada grupo.

b) Mediante el conocimiento de la forma de la distribución de probabilidades, pero desconociendo sus parámetros. Sin embargo se dispone de n_1, \dots, n_g muestras de cada uno de los g grupos respectivamente.



c) Mediante n_1, \dots, n_g muestras de cada uno de los g grupos, de los que se desconoce hasta la forma de su distribución de probabilidades. *Slo kaitie de muestras divididas cu los g grupos*

La regla de asignación, que en esencia consiste en la división de R^p en g regiones disjuntas, tales que si una muestra \bar{x}_j se encuentra en la región R^i el individuo será asignado al grupo G_i ,

puede expresarse de diversas formas:

a) Funciones discriminantes. Se trata de g funciones $h(\bar{x})$ tales que dado un individuo \bar{x} será asignado a aquel

grupo i , tal que $h_i(\bar{x})$ es la mayor $h(\bar{x})$ de entre las g

posibles.

(E al grupo que me da valor + el h en la \bar{x} discriminante)

b) Funciones frontera. Consiste en expresar la división

en regiones, en forma de funciones $h_{ij}(\bar{x})$ tales que si

$h_{ij}(\bar{x}) > 0$, el individuo selecciona entre el grupo i y el j al

primero. Expresando todas las posibles funciones entre parejas de grupos, se define el grupo de pertenencia del individuo \bar{x} .

REGLA DE LA MÁXIMA VEROSIMILITUD

Supongamos conocidas las distribuciones poblacionales

$f_i(\bar{x})$ de los g grupos. Cada grupo asignará una densidad de

probabilidad $f_i(\bar{x})$ a un determinado individuo. Al valor

anterior se denomina verosimilitud $L_i(\bar{x})$ del grupo i dado el

individuo \bar{x} . La regla de la máxima verosimilitud consiste en

asignar el individuo \bar{x} a aquel grupo i tal que L_i sea máxima.

Es decir \vec{x} será asignado al grupo i tal que:

$$L_i(\vec{x}) = \max(L_j(\vec{x}), j=1, \dots, g)$$

Ejemplo: Poblaciones multinormales

Sean g poblaciones multinormales de igual matriz de varianzas-covarianzas Σ . Dada la expresión de la distribución normal multivariante, la verosimilitud será máxima si la expresión:

$$(\vec{x} - \vec{\mu}_i)^T \Sigma^{-1} (\vec{x} - \vec{\mu}_i)$$

es mínima. Es decir, el grupo de máxima verosimilitud (al que será asignado un individuo), es aquél cuya media poblacional está a la menor distancia de Mahalanobis.

Sean dos grupos de medias poblacionales $\vec{\mu}_1$ y $\vec{\mu}_2$. Llamemos:

$$\vec{\mu} = \frac{\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2}{2}$$

$$\vec{\alpha} = \Sigma^{-1} (\vec{\mu}_1 - \vec{\mu}_2)$$

Un individuo \vec{x} será asignado al grupo 1 si se cumple:

$$L_1 > L_2$$

$$\vec{\alpha}^T (\vec{x} - \vec{\mu}) > 0$$

Ya que en éste caso $L_1 > L_2$. Lo anterior puede comprobarse ya que si $L_1 > L_2$ equivale a $\ln(L_1/L_2) > 0$ y:

$$\ln\left(\frac{L_1}{L_2}\right) = \vec{\alpha}^T (\vec{x} - \vec{\mu})$$

$$\boxed{\ln(L_1/L_2) = \vec{\alpha}^T (\vec{x} - \vec{\mu})} \begin{cases} > 0 \rightarrow \text{grupo 1} \\ < 0 \rightarrow \text{grupo 2} \end{cases}$$

Nótese como en este caso se llega a una función frontera

fc. lineal de los datos \Rightarrow es lineal cuando se poseen varianzas y cov. iguales y distribución normal.

todos los grupos, igual variabilidad.

discriminante lineal.

En el caso de poblaciones multinormales de matrices Σ distintas el resultado al que se llega es a funciones discriminantes cuadráticas.

REGLA DE DISCRIMINACION DE BAYES

En ciertas ocasiones además de la determinación \vec{x} se dispone de otra información, p.e. a partir de características geológicas, tectónicas...etc, de la zona en que se ha obtenido la muestra \vec{x} , que permiten asignar probabilidades a priori P_i a cada uno de los posibles grupos de pertenencia del individuo muestreado. En este caso es conveniente utilizar esta información suplementaria mediante la utilización de una estrategia bayesiana.

La regla de discriminación bayesiana consiste en asignar el individuo a aquel grupo de mayor probabilidad de pertenencia de \vec{x} , dada la información a priori y la suministrada por los

resultados \vec{x} . Para ello basta combinar estas informaciones

calculando la probabilidad a posteriori, que como es conocido es proporcional al producto de la probabilidad a priori por la $(P_i L_i$

verosimilitud. Así, un individuo \vec{x}_b será asignado a aquel grupo

i tal que:

$$\frac{P_1}{L_2} > \frac{P_2}{P_1} \Rightarrow \text{grupo } 1$$

$$P_1 L_1(\vec{x}_b) = \max_{j=1, \dots, g} \{P_j L_j(\vec{x}_b)\}$$

Ejemplo: Poblaciones multinormales.

Sea el caso de una discriminación entre dos poblaciones normales multivariantes de igual matriz de varianzas-covarianzas Σ .

Utilizando la misma notación del apartado anterior, un individuo de resultados \bar{x} será asignado al grupo 1 si se cumple:

$$P_1 L_1(\bar{x}) > P_2 L_2(\bar{x})$$

Es decir si:

$$\ln \frac{L_1(\bar{x})}{L_2(\bar{x})} > \ln \frac{P_2}{P_1}$$

lo que equivale a:

$$\bar{a}^T(\bar{x} - \bar{\mu}) - \ln \frac{P_2}{P_1} > 0$$

Resultado que proporciona la función frontera discriminante, también de tipo lineal.

REGLA DE DISCRIMINACION BASADA EN LA TEORIA DE LA DECISION

Si además de la información suplementaria contemplada en el apartado anterior se conocen los costes o pérdidas que implicá la clasificación errónea de un individuo, es preciso recurrir a reglas de discriminación basadas en criterios proporcionados por la teoría de la decisión.

La regla de asignación según este criterio consiste en ubicar cada individuo en aquel grupo en el que la pérdida esperada por clasificación errónea sea mínima. Así, si manteniendo la notación anterior llamamos $C(i/j)$ la pérdida producida al asignar un individuo de la población j al grupo i , un individuo \bar{x} será

$P_1 C(2/1)$

origido a cada grupo

$$\sum_{j=1}^2 P_j L_j(x) C(j/s) = \min_{k=1,2} \sum_{j=1}^2 P_j L_j(x) C(k/s)$$

Sea $C(2/1)$ la pérdida producida al clasificar como perteneciente al grupo 2 a un individuo que de hecho es del grupo 1, $Y, C(1/2)$ el coste de asignar al grupo 1 un individuo del grupo 2.

Decidiremos asignar un individuo x al grupo 1 si:

$$P_1 L_1(x) C(1/2) < P_2 L_2(x) C(2/1)$$

Es decir, si:

$$\ln \frac{L_1(x)}{L_2(x)} > \ln \frac{P_2 C(1/2)}{P_1 C(2/1)}$$

lo que equivale a:

$$\chi^2(x - \bar{\mu}) \ln \frac{P_2 C(1/2)}{P_1 C(2/1)} > 0$$

Lo que proporciona la función frontera discriminante lineal.

DISCRIMINACION BAJO ESTIMACION DE PARAMETROS.

Un caso muy frecuente es el de poder suponer la forma de las distribuciones de las poblaciones, pero desconocer los valores de los parámetros de ellas. Estos parámetros pueden ser estimados a partir de la matriz de datos X , supuesta particionada, es decir supuesto conocido de entre los n individuos cuales de ellos pertenecen a cada uno de los g grupos. El proceso más sencillo a seguir sería análogo a los de los apartados anteriores, tras realizar previamente la estimación de los parámetros, aunque puede recurrirse a métodos específicos como p.e. el de reglas discriminantes de máxima verosimilitud o bayesianas adecuadas.

Ejemplo: Poblaciones normales multivariantes.

Sean dos poblaciones multinormales en las que supondremos iguales las matrices Σ , si bien desconocidas. Sean \bar{x}^1 y \bar{x}^2 las medias de las muestras de las dos poblaciones, y S_1, S_2 las matrices de covarianzas de los dos grupos de muestras. La estimación de Σ será por lo tanto:

$$\hat{\Sigma} = \frac{n_1 S_1 + n_2 S_2}{n_1 + n_2 - 2}$$

Y si llamamos \bar{x} a la media ponderada de los dos vectores de medias de las muestras anteriormente señaladas. Se tendrá:

$$\bar{a} = \hat{\Sigma}^{-1} (\bar{x}^1 - \bar{x}^2)$$

Siendo la frontera discriminante:

$$\bar{a}^T (\bar{x} - \bar{x}) > 0$$

DISCRIMINACION LINEAL DE FISHER.

Supongamos el caso en el que ni se conoce los parámetros de las distribuciones de las poblaciones, ni la forma de estas. En este caso Fisher propuso buscar la función lineal $\bar{a}^T \bar{x}$ tal que maximice la relación entre la suma de cuadrados entre grupos frente a la suma de cuadrados dentro de los grupos, es decir, tal que maximice:

$$\frac{\bar{a}^T B \bar{a}}{\bar{a}^T W \bar{a}}$$

Como se vió al tratar las variables canónicas la anterior función discriminante corresponde a la primera variable canónica, que soluciona la maximización anterior y viene dada por el vector propio de $W^{-1}B$ correspondiente al mayor valor propio.

Ejemplo: Caso de dos poblaciones cualesquiera.

Sean dos poblaciones de las que se han obtenido n_1 y n_2 muestras. Sea \bar{d} =vector de diferencia de los vectores medios de

las muestras. Entonces el único vector propio de $W^{-1}B$ es: $\bar{a} = W^{-1}\bar{d}$

Llamando \bar{x} como antes a la media de los vectores de medias, y tomando como criterio de asignación, el ubicar al nuevo individuo \bar{x} en aquella población cuya media de la variable canónica esté más cercana al valor de la variable canónica del nuevo individuo, es decir, asignando al grupo 1 si:

$$\bar{a}^T (\bar{x} - \bar{\bar{x}}) > 0$$

Como puede verse la regla de asignación para dos grupos es la misma que la proporcionada por máxima verosimilitud en el caso de dos poblaciones normales. Si el número de poblaciones hubiese sido 3 o más esta coincidencia no se hubiese mantenido.

OTRAS REGLAS DE DISCRIMINACION

Además de los anteriores hay otros criterios de discriminación, basados en aplicaciones de técnicas de programación matemática

p.e. a través de la minimización del número de individuos mal clasificados, de técnicas basadas en el modelo logístico, etc... que dado su carácter específico dejaremos de considerar.

BONDAD DE LA DISCRIMINACION

Antes de llevar a cabo una discriminación conviene comprobar la existencia de una diferencia real de las g poblaciones. Para ello basta con llevar a cabo un análisis de la varianza múltiple en una dirección, como ya se ha expuesto. En el caso particular de dos poblaciones el test se simplifica a determinar el valor:

$$\frac{n_1 n_2 (n_1 + n_2 - 2)}{n_1 + n_2} \bar{d}^T W^{-1} \bar{d}$$

Y compararlo con la T^2 de Hotelling de $p, n_1 + n_2 - 2$ grados de libertad.

Una vez llevada a cabo la discriminación conviene estudiar la probabilidad de que un individuo sea mal clasificado.

Con el fin de ver como esta probabilidad puede aproximarse, consideremos el caso de discriminación entre poblaciones multinormales de igual Σ . Como se ha visto se asignará a la población 1 de acuerdo al criterio de máxima verosimilitud si:

$$H = \bar{\alpha}^T (\bar{x} - \bar{\mu}) > 0$$

Al ser H combinación lineal de variables aleatorias normales seguirá una distribución normal. Si $D^2 = (\bar{\mu}_1 - \bar{\mu}_2)^T \Sigma^{-1} (\bar{\mu}_1 - \bar{\mu}_2)$

entonces:

Si \bar{x} procede de la población 1, H será normal de media $D/2$ y varianza D ; y si procede de 2 su media será $-D/2$ y su varianza

D. Por lo tanto la probabilidad de clasificación como 2 de un individuo procedente de 1 será:

$$P(2/1) = P(H < 0) = P((H - D/2) / \sqrt{D}) < -\sqrt{D}/2) = \Phi(-\sqrt{D}/2)$$

Siendo Φ la función de distribución normal standard.

Igualmente:

$$P(1/2) = \Phi(-\sqrt{D}/2)$$

Con lo que la probabilidad total de mala clasificación será:

$$P(1)P(2/1) + P(2)P(1/2) = \Phi(-\sqrt{D}/2)$$

Nótese como la probabilidad de mala clasificación es función de la distancia D_2 de Mahalanobis.

En caso de estimación de parámetros la probabilidad anterior puede estimarse a través de la distancia de Mahalanobis entre medias de las muestras de las dos poblaciones.

Desafortunadamente los valores anteriores son optimistas. Por ello se recurre a otros métodos.

Una posibilidad es el clasificar los datos que han servido para generar la función discriminante y reclasificarlos determinando los porcentajes de mala clasificación. Este método como es natural resulta ser también optimista.

Otra posibilidad mas realista consiste en un método de validación cruzada. Su aplicación consiste en eliminar cada vez un dato de los utilizados en el aprendizaje de la función discriminante y en base a los otros $n-1$ elaborar la discriminación y aplicarla al dato eliminado. Finalmente se estima la probabilidad de mala clasificación en base a los porcentajes de aciertos.

ELIMINACION DE VARIABLES

La utilización de un número excesivo de variables en el

establecimiento de la función discriminante, no sólo dificulta su utilización, sino además impide su interpretación y sobre todo empeora la capacidad discriminante al incluir parámetros no significativos y aumentar la dimensionalidad del problema. Por ello es muy importante el eliminar variables no significativas en cuanto a su poder discriminante.

Uno de los métodos puede ser el siguiente: Sean D_p y D_k las distancias de Mahalanobis entre las medias de las muestras de las poblaciones, al considerar las p variables o solo $k < p$ variables respectivamente. El resto de variables, las $p-k$ eliminadas, no aumentarán significativamente el poder discriminante si la diferencia entre las distancias anteriores es pequeña. A partir de la consideración anterior Rao propuso un test de hipótesis basado en el estadístico:

$$\frac{m-p+1}{p-k} c^2 \frac{D_p^2 - D_k^2}{m + c^2 D_k^2}$$

En el que:

$$m = n_1 + n_2 - 2 ; \quad c^2 = n_1 n_2 / (n_1 + n_2)$$

La hipótesis nula de la no influencia o no necesidad de utilización de las $p-k$ variables será rechazada solo en el caso de que el estadístico anterior tome valores excesivamente elevados al compararlos con los de la distribución F de Fisher-Snedecor de $p-k$ y $m-p+1$ grados de libertad.

El test anterior puede llevarse a cabo por eliminación de variables, es decir, partiendo de la utilización de las p variables se consideran una a una todas ellas a través del estadístico anterior comparando D_p con las D_{p-1} y eliminando si es caso la menos significativa. A partir de las $p-1$ variables

restantes se continua la aplicación del método anterior.

ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES

Tanto la técnica del análisis de componentes principales (ACP), como la del análisis factorial (AF) son las más ampliamente utilizadas por gran parte de aquellos que trabajan en el campo del tratamiento de datos geológicos. Sin embargo, como señala Howard y Sinding-Larsen "el mal entendimiento de los supuestos de partida y de la capacidad de los métodos, junto con la disparidad de poblaciones de procedencia de los datos ha conducido en muchos casos a resultados pobres. Esto ha llevado al infortunado resultado de la dudosa reputación adquirida por las aplicaciones informáticas de estas técnicas". En muchos casos estas técnicas son de gran utilidad, como se verá mas adelante, siempre y cuando se apliquen correctamente y no se fuerce ni el tratamiento matemático ni la interpretación de los resultados.

En esencia el análisis de componentes principales, trasforma las p variables originales en otras nuevas denominadas componentes principales mediante una rotación ortogonal de los ejes en el espacio R^p .

Los objetivos que se persiguen pueden ser:

- a) Conseguir una representación de los individuos en espacios de baja dimensión, con el fin de poder interpretar las relaciones entre ellos. Esta representación debe hacerse con la mínima pérdida de información posible.
- b) Estudiar la relación entre variables, relación que viene reflejada en la matriz de correlaciones y en la de covarianzas.

El ACP permite considerar agrupaciones de variables que sustituyan a las primitivas y que no pierdan información, es decir, que mantengan en una gran proporción la variabilidad global.

c) Reducir el número de variables, obteniendo otras nuevas que de algún modo subyacen en las originales y logrando interpretarlas darles una denominación adecuada.

La técnica del ACP, en general, se trata de una técnica matemática en la que no está implicada una modelización estadística (a diferencia del AF). Por otra parte el objeto de su estudio es la matriz de covarianzas o la de correlación, que como se sabe la primera expresa tanto la variabilidad de cada variable (mediante sus términos diagonales) como la interdependencia entre ellas (términos no diagonales).

Los objetivos que persigue el ACP se logran determinando las combinaciones lineales standarizadas de las variables originales ($x_1 \dots x_p$) que conduzcan a unas nuevas variables

$y_i = a_{1i}x_1 + \dots + a_{pi}x_p$ ($\sum a_{ji}^2 = 1$) tales que sean incorreladas entre sí y de varianza máxima.

Puede uno preguntarse el porqué estas nuevas variables consiguen los objetivos señalados como a), b), y c). La razón es la siguiente:

Cada individuo o muestra esta caracterizado por los p valores que toma en las variables, por lo tanto puede ser representado en un espacio p -dimensional cuyos ejes fuesen las p variables, mediante un punto cuyas p coordenadas fuesen los p valores que toma en las p variables. Cualquier nueva variable que se defina como combinación lineal standarizada de las anteriores y , puede

representarse mediante un eje caracterizado por un vector de módulo uno y de componentes $a_{1i} \dots a_{pi}$ en los ejes primitivos. Los valores que las muestras toman en esta nueva variable serán las proyecciones de los puntos anteriores sobre este nuevo eje. En tanto en cuanto los puntos muestra estén mas separados entre sí, mejor será su representación sobre el eje. La medida apropiada de esta separación es en buena lógica la varianza. En consecuencia convendrá determinar el nuevo eje-variable de mayor varianza, es decir, sobre el que las proyecciones de los individuos-muestras estén mas separados entre sí. Una vez visto que la mejor representación de los datos sobre un eje corresponde a aquel sobre el que es máxima la variabilidad de los proyecciones, consideremos la búsqueda de un plano, es decir, dos ejes no colineales, sobre el que la representación sea óptima. Definiendo este plano por dos ejes ortogonales, el problema será el determinar dos direcciones caracterizadas por sus componentes $a_{1i} \dots a_{pi}$ tales que la suma de las varianzas sea máxima, es decir, dos variables y_1 e y_2 ortogonales entre sí de varianza máxima. Lo mismo puede decirse si se trata de una representación en R^k , $k < p$.

Por otra parte, cuanto mas dispares sean los valores que toman sobre una variable los distintos individuos, mayor será la cantidad de información que esa variable aporta al conocimiento y caracterización de ellos. Por lo tanto si se trata de reducir el número de variables debe seleccionarse aquellas sobre las que la varianza de los individuos sea máxima. Además si se desea que las informaciones de dos variables no sean redundantes deben de ser incorreladas, ya que variables altamente correladas están

midiendo la misma cantidad, o, en otros términos "dicen lo mismo".

Por lo que se refiere al estudio de las relaciones entre las variables originales, el analizar las combinaciones lineales que retienen la máxima información, conduce a establecer las relaciones existentes entre ellas.

Nótese que el ACP tiene por objeto el transformar un conjunto de p variables correladas entre sí en otras p componentes principales incorreladas. Por lo tanto es en todo punto inútil el llevar a cabo un ACP si se parte de variables prácticamente incorreladas entre sí. En ese caso lo único que serviría sería para establecer un orden de variables de acuerdo a valores decrecientes de sus varianzas, lo que puede realizarse sin recurrir al ACP.

La formulación matemática del problema será la siguiente: Sea X la matriz n por p de datos y S la matriz de varianzas-covarianzas, obtenida a partir de ella. Llamemos a_1 al vector $a_{11} \dots a_{1p}$ de coeficientes de las variables originales $x_1 \dots x_p$ (que resumiremos en el vector x) en el primer componente principal y_1 . Sea y_1 el vector de los n valores que toma y_1 en los individuos.

Por lo tanto:

$$\bar{y}_1 = \bar{a}_1^T \bar{x}$$

$$V(\bar{y}_1) = \bar{a}_1^T S \bar{a}_1$$

El problema se reduce por lo tanto a encontrar el vector de modulo 1 a_1 que maximice la expresión anterior.

La solución, que se obtiene de forma inmediata por aplicación de los multiplicadores de Lagrange, es a_1 = vector propio de S

correspondiente al mayor valor propio α_1 .

El segundo componente principal $y_2 = a_2^T x$ será, siguiendo el razonamiento anterior, aquel de mayor varianza $a_2^T S a_2$ con la condición que a_2 sea de módulo 1 y ortogonal a y_1 , es decir, tal que $a_2^T a_1$ sea nulo. Utilizando de nuevo los multiplicadores de Lagrange se obtiene que a_2 es el vector propio de S correspondiente al segundo mayor valor propio α_2 .

Varianza de los componentes.

De acuerdo a los resultados anteriores es muy sencillo calcular las varianzas de cada componente. Esta será:

$$V(y_i) = \bar{a}_i^T S \bar{a}_i = \bar{a}_i^T \alpha_i \bar{a}_i = \alpha_i$$

Llamando $A = [a_1 \dots a_p]$ $\Omega = \text{diag}(\alpha_1 \dots \alpha_p)$

y = vector $p \times 1$ de las p componentes y_i

Como $y = A^T x$

$$S = A \Omega A^T$$

$$\text{traza}(S) = \text{traza}(\Omega)$$

$$\sum_{i=1}^{i=p} \text{Var}(x_i) = \sum_{i=1}^{i=p} \alpha_i$$

Con lo que la suma de las varianzas de las variables originales es igual a la de los componentes principales.

La proporción de varianza de una componente y_i en relación a la varianza total será $\alpha_i / \sum \alpha_j$, que expresará la proporción de información retenida por la componente y_i en relación a la información total disponible, y nos servirá para seleccionar el número de componentes adecuado a nuestro problema.

El problema de la invarianza

El mayor problema que presenta el ACP es la fuerte dependencia

del resultado de la escala de medida de las diferentes variables originales, es decir, la no invarianza de las componentes principales.

Vamos a caracterizar lo que entendemos por invarianza:

Sean las p variables x y sea y el vector de las p componentes principales. Como se ha expuesto $y=A^T x$. Si se realiza cambios de escala en x de formando las nuevas variables z tales que $x=Bz$ se tendrá:

$$\bar{y}=A^T B \bar{z}$$

Si el ACP fuese invariante las componentes principales del conjunto de variables z , $w=Hz$ serían tales que H sería proporcional a $A^T B$. Lo que no se cumple mas que en el caso en que todas las variables sufran el mismo cambio de escala, o, que aquellas cuyo cambio de escala sea diferente estén incorreladas con las otras.

El resultado anterior es importante ya que implica que debe tenerse cuidado con las escalas de medida de las variables. P.e. si la varianza de una variable es muy superior a las de las otras, lo normal es que la primera componente principal sea prácticamente igual a esta variable.

Por todo lo anterior es conveniente que las variables tengan varianzas del mismo orden. La solución mas frecuente es realizar el ACP sobre datos transformados a varianza unidad, es decir, utilizando como matriz a diagonalizar la matriz de coeficientes de correlación, que es la correspondiente a esta transformación. Naturalmente si deshacemos la transformación en las componentes principales expresándolas en el espacio original de variables, estas (las transformadas de las componentes) ni serán ortogonales

entre sí, ni retendrán la máxima varianza.

Puede pensarse por qué se presenta el problema de la falta de invarianza en el ACP cuando en otro análogo a él como el del modelo lineal los resultados sí son invariantes frente al cambio de escala. La razón es bien sencilla si se tiene en cuenta que en el modelo lineal se minimiza la suma de cuadrados de las diferencias de una variable (la dependiente) al valor que la aproxima, sin embargo en el ACP al maximizar las proyecciones sobre una dirección se minimizan las distancias ortogonales a ella, que en términos de aproximación, conduce a minimizar la distancia entre el punto dato en p dimensiones y la recta correspondiente a la componente en consideración, lo que hace tomar en consideración la suma de cuadrados de las diferencias de p variables con sus cambios de escala correspondientes.

PUNTUACIONES DE LOS INDIVIDUOS

Como se ha visto las p componentes principales $y_1 \dots y_p$, resumidas en el vector \mathbf{y} , se obtienen mediante la expresión:

$$\mathbf{\bar{y}} = \mathbf{A}^T \mathbf{\bar{x}}$$

Dados n individuos cuyos valores en las p variables x_i se resumen en la matriz de datos $X(n \times p)$, que en adelante supondremos centrada, la matriz centrada $Y(n \times p)$ que proporciona los p valores que las componentes principales toman para los n individuos, será:

$$Y = XA$$

Igualmente a partir de las p puntuaciones de cada individuo puede obtenerse la matriz X mediante:

$$X = YA^T$$

PESOS Y FACTORES.

La matriz de varianzas covarianzas de las p componentes y_i viene dada por Ω , con lo que las p componentes son variables centradas incorreladas de varianzas α_i . Podemos definir p nuevas variables incorreladas de varianzas unidad z cuyos valores para los n individuos se expresarán en la matriz Z tal que:

$$Z = \Omega^{-1/2} Y$$

A estas nuevas variables se denomina factores principales. La matriz X se expresará entonces:

$$X = Z \Omega^{1/2} A^T = ZB$$

Nótese que la matriz B proporciona los coeficientes por los que hay que multiplicar los factores para obtener las variables originales (centradas ya que así lo venimos considerando). A estos coeficientes les denominamos pesos de los factores en las variables, y son tanto mayores cuanto mayor es la influencia de un componente.

CORRELACION VARIABLES FACTORES

Supongamos que realizamos el ACP a partir de la matriz de correlaciones. Determinemos las correlaciones entre las variables originales x_i y las componentes principales. Se obtiene de forma inmediata:

$$\text{Corr}(Y, X) = \Omega^{1/2} A = B$$

Con lo que B , en este caso, proporciona las correlaciones que pretendemos determinar entre componentes y variables originales standarizadas.

(Partiendo de variables X no standarizadas y realizando el análisis sobre la matriz de varianzas-covarianzas S , resultaría:

$$\begin{aligned} \text{Cov}(Y, X) &= QA \\ \text{Corr}(Y, X) &= BD^{-1/2} = C \end{aligned}$$

Siendo D la matriz diagonal formada por los términos diagonales de S.)

REDUCCION DE DIMENSIONALIDAD

Como se indicó en la introducción una de las metas del ACP es la reducción de la dimensionalidad de las variables con el fin de facilitar la interpretación de los datos.

Un primer criterio para llevar a cabo la reducción de variables lo proporciona el análisis de los valores propios α_i , ya que dan la varianza, y por lo tanto una medida de la cantidad de información retenida por cada componente principal. Así como ya se ha visto, la suma de las α_i de las componentes seleccionadas dividida por la suma de las p α_i da la proporción de información retenida por las componentes seleccionadas en relación a la información total de los datos originales.

En segundo lugar, como se ha visto anteriormente la matriz B para el caso de variables originales standarizadas o la matriz C en general proporcionan las correlaciones variables-componentes r_{ij} . Por lo tanto si seleccionamos un conjunto k de componentes, la proporción de la variación de cada variable x_i retenida por las k componentes principales vendrá dada por:

$$\beta_i = \sum_{j \in k} r_{ij}^2$$

Nótese que la variación total de los k componentes, suma de las k α_i , puede expresarse como suma de las p variaciones de cada variable retenidas por las k componentes, es decir:

$$\sum_{j=1}^{i-k} \alpha_j = \sum_{j=1}^{i-p} \beta_j s_{jj}$$

A veces la baja proporción de varianza total explicada por las primeras k componentes, puede inducir a desechar como utilizable prácticamente el ACP, sin embargo es preciso tomar en cuenta lo señalado en los dos apartados anteriores, ya que puede ser que con pocos componentes y con poco porcentaje de variación explicada se retenga una alta proporción de información de un subgrupo de variables.

La forma más común para decidir el número de componentes a retener es el análisis del gráfico α_i frente a i , que indica en general claramente cuales son los valores propios "altos" y "bajos", y en consecuencia cuales deben retenerse. Además se suelen utilizar algunas reglas prácticas tales como:

Analizar las componentes hasta alcanzar el 90% de variación total.

Excluir aquellas componentes cuyos valores propios sean inferiores a la media (En el caso de datos standarizados inferiores a uno).

Realización del test de isotropía que veremos más adelante.

REPRESENTACION GRAFICA

La reducción de dimensionalidad vista anteriormente permite su utilización gráfica. Así si los dos primeros componentes explican la mayor proporción de varianza, podemos llevar sobre dos ejes representativos de las componentes principales las puntuaciones de todas las muestras o individuos sobre ellos, con lo que obtendremos una representación en un plano de todas las muestras.

Asimismo podemos representar las variables tomando como

coordenadas las correlaciones entre ellas y los componentes principales proporcionadas por las dos columnas de B. Al ser la distancia de esta representación de las variables al origen la suma de los cuadrados de los dos coeficientes de correlación con las dos primeras componentes la proporción de variación explicada por estas, las variables serán tanto más interpretables cuando su representación se acerque mas al círculo de radio unidad centrado en el origen.

Una vez realizada la representación tanto de variables como de muestra, es preciso interpretarla desde un punto de vista geoquímico. Para ello se analizarán las agrupaciones de variables próximas al círculo de radio unidad, así como aquellas en posición simétrica respecto al origen, que nos proporcionarán grupos de variables de comportamiento análogo variando simultáneamente en el mismo sentido (variables agrupadas) o en sentido inverso (variables simétricas respecto al origen). Variables independientes entre sí aparecerán sobre radios ortogonales.

INTERPRETACION DE LAS COMPONENTES

Una vez seleccionadas las componentes principales de interés como se ha señalado anteriormente, es conveniente tratar de interpretarlas en la medida de lo posible. Serán más fácilmente interpretables aquellas correspondientes a los mayores valores propios α_i , excepción hecha de los casos en que las dos primeras componentes sean del mismo orden en cuyo caso los ejes de las componentes no están claramente definidos, estándolo sin embargo el plano formado por ellos (caso de esfericidad).

Un caso muy común ocurre cuando todas las variables están

correlacionadas positivamente. La primera componente principal es una suma ponderada de las variables originales, y es una medida de la magnitud total de estas por lo que no suele ser de gran interés, debiéndose analizar a partir de la segunda componente.

El proceso normal de análisis, una vez seleccionada una componente a analizar, es ver que variables tienen mayor peso sobre ella. Es decir observar los vectores propios correspondientes a la componente (que proporcionan los coeficientes de las variables) fijándose en aquellos valores con mayor valor absoluto. A continuación se debe investigar lo que tienen de común las variables seleccionadas. Para facilitar la interpretación se realiza a veces una rotación de las componentes. Para ello una vez seleccionado el número k de componentes que retienen la suficiente información se procede a una transformación ortogonal que manteniendo el mismo subespacio k dimensional de referencia determine una base de k vectores en él más fácilmente interpretables, es decir que en su expresión en función de las variables originales la mayor parte de los coeficientes sean o muy altos o muy bajos. Así los diferentes programas de cálculo presentan transformaciones posibles como las denominadas varimax, quartimax... No siempre la interpretación es posible, y el uso abusivo de transformaciones conduce a veces a introducir forzosamente interpretaciones a priori del analista.

TESTS DE HIPOTESIS

Si bien hasta el momento hemos presentado el ACP como un método puramente matemático, es posible un tratamiento estadístico. Para ello debe suponerse que los datos proceden de una población

multinormal, y han sido obtenidos de forma aleatoria e independiente.

El problema más considerado en la literatura es el de disponer de un criterio estadístico en la selección del número k de factores a retener.

El formular la hipótesis de que la población es k dimensional carece de sentido ya que sería imposible la obtención de datos p dimensionales, es decir, la matriz S sería de rango k siendo $p-k$ valores propios nulos siempre. Por ello se suelen formular dos hipótesis, una de ellas es que la varianza explicada por los $p-k$ componentes que se trata de desechar es inferior a un determinado valor, y la otra que es la más utilizada y que expondremos a continuación es la de igualdad o variación isotrópica de las $p-k$ componentes.

El test de isotropía consiste en postular que los $p-k$ menores valores propios son todos iguales, con lo que o bien se mantiene la p dimensionalidad del problema o bien se prescinde de todos ellos. Para la realización de este test Bartlett estudio el estadístico:

$$\frac{n-(2p+11)}{6} (p-k) \ln\left(\frac{a}{g}\right)$$

En el que a y g representan las medias aritmética y geométrica respectivamente de los $p-k$ valores propios de la matriz S de los datos muestrales.

En caso de isotropía de las $p-k$ componentes el estadístico anterior sigue asintóticamente una distribución chi-cuadrado de $(p-k+2)(p-k-1)/2$ grados de libertad, lo que permite llevar a cabo el test.

OTROS USOS DEL ACP

Además de la utilización directa del ACP en la representación de muestras y variables, determinación de sus relaciones o reducción de la dimensionalidad, se utiliza como método auxiliar en otros campos, tales como la regresión, la discriminación, o la formación de conglomerados.

En la regresión puede ser utilizado: a) Como método de eliminación de variables. Así si se desea regresar una variable sobre k de entre p variables, deben eliminarse $p-k$ variables, que serán aquellas con los coeficientes más elevados en las componentes de menor valor propio. b) Para solventar problemas de multicolinealidad. Así si existe una fuerte dependencia entre las variables independientes, los coeficientes del modelo lineal múltiple están mal definidos, sin embargo si en vez de las variables independientes originales se utilizan sus componentes principales no existe el problema anterior; naturalmente si han de seleccionarse un número k de componentes éstas deberán ser las más fuertemente correlacionadas con la variable dependiente y no como en casos anteriores las de mayor valor propio. Una vez estimado el modelo en las componentes principales puede restituirse si se considera conveniente a variables originarias. Aplicaciones análogas a las señaladas para el modelo lineal múltiple pueden considerarse para el análisis discriminante. También en la formación de conglomerados y en caso de un número excesivo de variables, puede realizarse las agrupaciones tras un ACP utilizando como nuevas variables las componentes principales.

Otras aplicaciones inmediatas del ACP son los métodos de análisis de coordenadas principales y el análisis de

correspondencias que veremos más adelante.

ANALISIS DUAL

En el ACP visto hasta el momento, tratando de explotar las relaciones entre variables analizábamos la matriz S (caso de datos centrados), R (datos normalizados) u otras deducidas a partir de la matriz de datos X mediante un adecuado cambio de escala. Si X es la matriz resultado tras el cambio de escala el ACP se reducía a obtener las componentes principales como los vectores propios de la matriz:

$$X^T X$$

Si ahora tratamos de explotar las relaciones entre individuos, por analogía con el caso anterior es lo lógico que se parta de la matriz X^T ($p \times n$) que para cada variable da sus valores en las n muestras, y obtener las componentes principales como vectores propios de:

$$X X^T$$

Si en el ACP primal los componentes principales podían ser de alguna manera interpretados (cuando ello era posible) como resultantes de nuevas variables subyacentes (o factores) combinación lineal de las variables originales, variables originales que por inversión de la relación lineal podían expresarse a su vez como combinación lineal de las componentes principales; en el dual las componentes principales serán interpretadas (cuando sea posible) como elementos o muestras tipo combinación lineal de las muestras originales, que a su vez serán interpretadas como combinación lineal o mezcla en distintas proporciones de los elementos tipo.

El método dual es de aplicación muy restringida debido a la

dificultad de interpretación del significado de los elementos tipo. Sin embargo es en los diferentes campos de la geología donde se han encontrado las posibles aplicaciones. Supóngase por ejemplo una cuenca sedimentaria en la que se han tomado n muestras. Es posible que todas ellas puedan ser interpretadas como mezcla de un número limitado de elementos tipo representativos de los tipos de aportes a la cuenca. Otro ejemplo podría presentarse en los casos de muestras dependientes de la diferenciación de uno o varios magmas. Estas muestras podrían expresarse como combinación lineal de las composiciones extremas de los magmas considerados.

CAMBIOS DE ESCALA

Al igual que en el primal el resultado no es invariante a los cambios de escala. Si la solución natural en el primal pasaba por la standarización de los datos y la utilización de la matriz de correlaciones, en el dual no existe una solución tan general. Si en el primal se standarizaba la matriz X por columnas es normal que en el dual se standarice por filas. Una solución frecuentemente utilizada (análisis modo-Q de Imbrie) es hacer que la suma de los cuadrados de las filas sea igual a la unidad para lo que se dividen todos los datos de cada fila por la raíz cuadrada de la suma de sus cuadrados. Así los términos de la matriz XX^T serán:

$$b_{ij} = \frac{\sum_{k=1}^{k=n} x_k^i x_k^j}{\sqrt{\sum_{k=1}^{k=n} x_k^i \sum_{k=1}^{k=n} x_k^j}}$$

Que no es otra cosa, que el coseno del ángulo que forman los

vectores representativos de los individuos tras el cambio de escala, al representarlos sobre el espacio cuyos ejes son las p variables.

RESOLUCION MATEMATICA

La obtención de los vectores propios de XX' con lleva la diagonalización de una matriz $n \times n$ de rango igual o menor que p . La solución más sencilla es utilizar la extracción de vectores propios de $X'X$ de orden $p \times p$ y a partir de ellos obtener los vectores propios deseados. Ello es posible ya que si a es un vector propio de $X'X$ se cumple:

$$X'Xa = \alpha a$$

Premultiplicando por X :

$$XX'(Xa) = \alpha(Xa)$$

Con lo que Xa son los vectores propios buscados. Si deseamos expresarlos como vectores unitarios e serán:

$$\bar{e} = \alpha^{-1/2} Xa$$

Que pueden resumirse en la matriz $E = (e_1 \dots e_p)$. Y reescalando los vectores con el fin de que la suma de sus cuadrados sea α se tiene la matriz:

$$T = \Omega^{1/2} E = XA$$

La anterior relación permite una exposición conjunta (basada en la descomposición de una matriz en valores singulares) de los métodos primal y dual. Como se vió anteriormente la matriz X puede descomponerse en función de pesos y factores de la forma:

$$\begin{aligned} X &= ZB = ZQ^{1/2}A^T = Q^{-1/2}XAQ^{1/2}A^T \\ X^T &= AQ^{1/2}E^T = GE^T \end{aligned}$$

En la que G proporciona los pesos de los elementos tipo (factores) en las muestras.

ANÁLISIS DE COORDENADAS PRINCIPALES

Como se ha visto en los análisis primal y dual, los métodos conducían finalmente a la diagonalización de matrices deducidas de la original X . Por ejemplo el ACP con datos standarizados conduce a la extracción de vectores propios de la matriz \bar{R} . Si no se dispusiese de la matriz X pero si de la R podría llevarse a cabo el proceso y lograrse una representación de las variables.

Si con solo la matriz R podemos representar las variables vamos a ver como con solo la matriz de distancias entre individuos estos pueden ser representados.

Para ello es preciso establecer la relación entre la matriz X y las distancias euclideas entre individuos. Si formamos la matriz $L=XX^T$ el término general l_{rs} será:

$$l_{rs} = \sum_{i=1}^{1-p} x_r^i x_s^i$$

Si $M(n \times n)$ es la matriz de distancias euclideanas entre individuos, se tiene:

$$m_{rs}^2 = \sum_{i=1}^{1-p} (x_r^i - x_s^i)^2 = l_{rr} + l_{ss} - 2l_{rs}$$

El problema planteado es el inverso ya que disponemos de los valores m_{rs} y debemos obtener l_{rs} . La solución no es única a no ser que se imponga la condición de que el centro de gravedad de los individuos sea el origen. En este supuesto se obtiene:

Donde los puntos en los subíndices indican la media de los

$$l_{rs} = -\frac{m_{rs}^2 - m_r^2 - m_s^2 + m_{..}^2}{2}$$

valores obtenidos al variar el subíndice sustituido por el punto. Una vez obtenida la matriz $L=XX^T$ se continua el proceso del apartado anterior con lo que se llega a una representación de los individuos que deberá ser interpretada de acuerdo a las posiciones relativas entre ellos así como los posibles ejes que se obtengan tras las oportunas rotaciones, traslaciones o reflexiones, dado que el método está indeterminado respecto a ellas. El método presentado es conocido como MDS o multidimensional scaling con datos métricos.

De forma análoga a como se ha trabajado con una matriz de distancias lo mismo puede hacerse con matrices de similitudes o de asociaciones. Sin embargo si no se parte de una matriz de distancias euclídeas no está asegurado que la matriz L a que se llegue sea semidefinida positiva, con lo que es posible encontrarse con valores propios que no son reales positivos. Para estos casos se ha desarrollado los métodos no métricos del denominado multidimensional scaling.

Entre estos últimos métodos vamos a exponer el de Shepard-Kruskal que trata de obtener una representación de las muestras en un espacio k -dimensional de forma que las distancias euclídeas entre ellas mantengan una ordenación lo más parecida posible a la ordenación de las disimilaridades. Es decir, si partimos de unas disimilaridades entre muestras δ_{ij} se trata de llegar a una configuración gráficamente representable (en dos o tres dimensiones) tal que las distancias entre muestras d_{ij} se ordenen aproximadamente como las δ_{ij} .

Para ello supongamos que postulamos una configuración de las muestras tal que las distancias euclideas entre ellas son d_{ij} . Ordenemos de menor a mayor las δ_{ij} . Realicemos el ajuste monótono mínimo-cuadrático de las d_{ij} sobre las δ_{ij} . Sean a_{ij} los valores ajustados para cada valor δ_{ij} de las d_{ij} . Si la ordenación de δ_{ij} fuese igual a la de las d_{ij} naturalmente se cumplirá $d_{ij}=a_{ij}$. En general esto no ocurrirá sino que habrá una discrepancia entre ambas. Utilizaremos como medida de discrepancia la denominada "stress" S:

$$S = \frac{\sum_{i < j} (d_{ij} - a_{ij})^2}{\sum_{i < j} d_{ij}^2}$$

El problema se reduce ahora a, mediante un proceso de optimización modificar la configuración inicial, hasta llegar a aquella cuyo "stress" sea mínimo.

ANÁLISIS DE CORRESPONDENCIAS

Hasta el momento los diversos métodos relacionados con el ACP trataban tablas de datos en las que el carácter de filas y columnas era claramente distinto. De ahí los diversos cambios de escala adecuados a cada tipo de problema. Ahora vamos a considerar tablas en las que existe una analogía entre filas y columnas. Tales son las tablas de contingencia.

Una tabla de contingencia expresa el reparto cuantitativo de una población en clases generadas por dos variables cualitativas. Supongamos dos variables cualitativas A y B, formadas respectivamente por a y b modalidades. Sea ij la clase formada por la modalidad i de A ($i=1, \dots, a$), y la modalidad j de B ($j=1, \dots, b$). Sea f_{ij} la frecuencia relativa de individuos pertenecientes a la clase ij , y k_{ij} las frecuencias absolutas. El conjunto de valores k_{ij} forman lo que se denomina una tabla de contingencia. Nótese como siempre los elementos de una tabla de contingencia son enteros positivos por corresponder a contajes de individuos.

Una modalidad i de A vendrá caracterizada por la distribución condicional (perfil) $f_{./i} = f_{ij}/f_i$, siendo f_i la frecuencia marginal de la modalidad i . Simétricamente se caracterizará la modalidad j de B mediante $f_{./j}$.

Una adecuada definición de distancias entre modalidades de una variable puede hacerse con arreglo a sus perfiles de la forma:

$$d_{ik} = \sum_{j=1}^b (f_{j/i} - f_{j/k})^2 / f_j(2)$$

$$d_{ij}^2 = \frac{\sum_{k=1}^{j-b} (f_{j/i} - f_{j/k})^2}{f_j}$$

Distancia denominada de chi-cuadrado, ampliamente utilizada en estadística, en la que una de sus ventajas es la propiedad que posee de ser de equivalencia distribucional, es decir, que si dadas dos modalidades i y k de A con igual perfil se fusionan en una sola, las distancias entre modalidades de B (definidas de acuerdo a la simétrica de la expresión anterior), no varían.

Si partimos de una matriz X de término general $x_{ij} = f_{i/j} / \sqrt{f_j}$ la distancia entre individuos es la de chi-cuadrado. El análisis de correspondencias realiza el ACP centrado, sobre la nueva matriz X , que se demuestra fácilmente que es equivalente a la obtención de vectores y valores propios de la matriz $C = E^T E$, en la que el término general de E es:

$$e_{ij} = f_{ij} / (f_i f_j)^{1/2}$$

Nótese como se obtiene la simetría deseada entre filas y columnas que conducirá a una fácil relación entre los análisis primal y dual.

Un resultado muy interesante del análisis de correspondencias es el que establecen las relaciones denominadas baricéntricas. Sean P_i y P_j las puntuaciones de las modalidades i de A y j de B en los análisis primal y dual respectivamente sobre un componente cuyo valor propio es α . Se cumple que:

Es decir, salvo el factor $1/\sqrt{\alpha}$, la modalidad j de B es el baricentro de las modalidades i de A ponderadas por sus frecuencias $f_{i/j}$ y a la inversa las modalidades j de B son los baricentros de las i de A ponderadas por sus frecuencias $f_{j/i}$.

$$P_j = \frac{\sum_{i=1}^{i=a} P_i f_{i/j}}{\sum_{j=1}^{j=b} P_j f_{j/i}} \sqrt{\alpha}$$

Naturalmente una representación en que se cumplan los dos hechos anteriores a la vez es imposible y de ahí la presencia del factor $1/\sqrt{\alpha}$. En la representación final se realizará un reescalamiento según los casos.

Los resultados del análisis de correspondencias se han extendido al tratamiento de casos en que el número de variables cualitativas es mayor que dos, a través del análisis de correspondencias múltiple.

Sean n individuos sobre los que se han determinado p variables cualitativas cada una de k_m modalidades ($m=1, \dots, p$), tales que $\sum k_m = q$. Los resultados de las determinaciones pueden expresarse mediante una tabla lógica $n \times q$ en la que el término (i, j) será 1 o 0, según el individuo i posea o no la modalidad j . El tratamiento de esta tabla en la que las frecuencias absolutas son 1 o 0 se realiza exactamente igual que en el caso de las correspondencias simples. La traducción inmediata de las relaciones baricéntricas representará un individuo en el baricentro de los puntos representativos de las modalidades que posee (tras la corrección $1/\sqrt{\alpha}$).

El análisis de correspondencias ha sido aplicado en geoquímica bajo dos líneas generales:

a) Se parte de una matriz de datos X de muestras por contenidos en diversos elementos. Dado que todos los datos son

necesariamente no negativos, si dividimos todos los valores x_{ij} por la suma total $\sum \sum x_{ij}$, se obtienen valores con iguales propiedades que las frecuencias relativas, y que por lo tanto pueden ser tratadas mediante un análisis de correspondencias simple. Desde un punto de vista aplicado puede considerarse estas frecuencias como si un número de elementos (o unidades de peso de materia) se hubiese repartido entre las muestras y los elementos químicos cuyo contenido se estudia. La ventaja del análisis simultáneo de muestras y elementos químicos ha inducido a algunos autores a seguir este camino, si bien representaciones simultáneas de ACP pueden ser también igualmente analizadas.

b) El análisis de datos cuantitativos procedentes de estudios geoquímicos choca muchas veces con el problema de resultados por debajo del límite de detección. Una solución a este problema se obtiene transformando las variables cuantitativas a cualitativas ordinales, mediante de una división de aquellas en clases, una de las cuales corresponde en cada variable a los valores por debajo del límite de detección. Una vez realizada la transformación, la aplicación del análisis de correspondencias es inmediata.

Relación entre análisis de correspondencias y los modelos log-lineales

Si llamamos P_{ih} el valor que en el factor h -ésimo toma la modalidad i -ésima de la primera variable cualitativa y P_{jh} el que toma la j -ésima modalidad de la segunda variable en el h -ésimo factor del análisis dual, los valores originales k_{ij} pueden reconstruirse de la forma:

Siendo α_h el h -ésimo valor propio y extendiéndose el sumatorio

$$k_{ij} = nf_{ij} = nf_i f_j \left(1 + \sum_h \frac{P_{ih} P_{jh}}{\sqrt{\alpha_h}} \right)$$

a la totalidad de factores.

De hecho el ajuste de un modelo como el de la relación anterior que minimice la chi-cuadrado de la tabla de contingencia es análogo al análisis de las correspondencias simple. Si tomamos logaritmos en la relación anterior y suponemos los valores de la factores pequeños en relación a la unidad, se puede escribir:

$$\ln(k_{ij}) = \mu + a_i + b_j + \sum_h \frac{P_{ih} P_{jh}}{\sqrt{\alpha_h}}$$

Modelo logmultiplicativo de las frecuencias, siendo la minimización de la chi-cuadrado de la tabla de contingencia aproximadamente equivalente a la minimización de la desviación:

$$Des = 2 \sum_{i=1}^{i=a} \sum_{j=1}^{j=b} (f_{ij} \ln \frac{f_{ij}}{k_{ij}} - (f_{ij} - k_{ij}))$$

que corresponde al método de máxima verosimilitud en el caso de frecuencias independientes que siguen la distribución de Poisson.

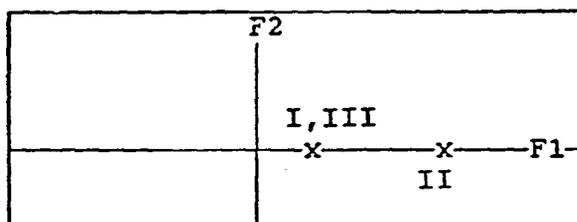
ANALISIS DE LOS EFECTOS DE ESCALA

A lo largo de los apartados anteriores se ha visto como dada la no invarianza del ACP a los cambios de escala, ésta influye grandemente en los resultados y es lo distintivo de los diferentes métodos aplicables a un caso práctico. Con el fin de ilustrar las diferencias y siguiendo a Zhou, Chang y Davis supongamos el siguiente conjunto artificiales de datos:

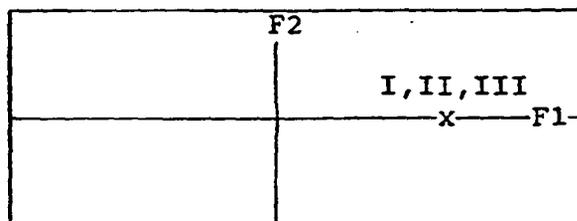
	I	II	III			1	2	3	4
	4	16	16			4	1	2	1
X	1	4	13	dual Y		16	4	8	4
	2	8	14			16	13	14	13

El vector II es cuatro veces el I y el III es el I mas 12. Los resultados según diferentes cambios de escala serían:

ACP con datos originales:



ACP con datos standarizados:



Coordenadas principales
con datos standarizados
de la matriz Y

	F2	
x I		xIII
		F1
		xII

Coordenadas principales
con datos originales
de la matriz Y

	F2	
I x		xIII
		F1
		II

Modo Q de Imbrie

	F2	
		x III
		F1
		x I, II

Análisis de correspondencias

	F2	
I, II x		III x
		F1

Los análisis que conllevan únicamente división para hacer invariante frente a la escala las medidas de similitud (Imbrie modo-Q y correspondencias) hacen que coincidan los puntos representativos de I y II, los que implican un centrado de los datos para conseguir la invarianza frente a la localización (ACP

con datos originales) hacen que I y III coincidan, los que realizan ambas transformaciones (ACP con datos standarizados) hacen que I,II y III coincidan. Los métodos de coordenadas principales que trasforman los datos por filas en vez de por columnas producen los tres puntos separados en la representación.

Es por lo tanto el objetivo de análisis que se persiga el que debe dirigir la selección del método adecuado. Por ejemplo debe uno preguntarse si dos muestras una de contenidos 100ppm en Cu y 500ppm en Pb y otra de 10ppm en Cu y 50ppm en Pb son o no equivalentes.

ANÁLISIS FACTORIAL

Los objetivos del análisis factorial (AF) son en cierta forma análogos a los perseguidos por el ACP. Su idea principal es explicar las relaciones existentes entre variables originales a través de la presencia de un número menor de variables subyacentes denominados factores. Las diferencias esenciales de AF en relación al ACP son:

1) El ACP es un método matemático de transformación de datos mientras el AF es un método estadístico que implica la formulación de una serie de supuestos sobre la población de procedencia, la formulación de un modelo, y los procesos de estimación y test correspondientes.

2) El ACP analiza la matriz de varianzas covarianzas (o en su caso la de correlación u otra análoga) con el fin de retener la máxima información (varianza total) seleccionando las componentes que permiten una mejor reproducción de todos los elementos de la matriz anterior. Sin embargo el AF se dirige a los términos no diagonales, que reflejan la relación entre variables, tratando de explotar estas relaciones, sin ser objeto directo los términos diagonales que puede modificar para conseguir una reducción el rango de la matriz antes mencionada.

3) En el ACP el énfasis se dirige a transformar las variables originales en componentes principales mientras que en el AF se trata de transformar los factores a variables originales. No cabe duda que la transformación que realiza el ACP es invertible y al

retener un número de componentes $k < p$ llega a una expresión parecida a la del AF.

4) Los resultados del AF son al contrario que en el ACP invariantes frente al cambio de escala, si se ha utilizado el método adecuado.

El modelo estadístico utilizado en el AF se plantea de la siguiente manera:

Sean p variables aleatorias x_1, \dots, x_p , que resumiremos en el vector x , de vector de medias μ y matriz de varianzas covarianzas Σ en principio de rango completo p . Supongamos que existen m variables aleatorias o factores ($m < p$) subyacentes f_1, \dots, f_m y p variables aleatorias e_1, \dots, e_p , tales que:

$$x_i = \mu_i + a_{i1}f_1 + \dots + a_{im}f_m + e_i$$

siendo:

f_1, \dots, f_m variables aleatorias denominadas factores comunes independientes entre sí e independientes de las e_i de media nula y varianza unidad. El supuesto de independencia entre factores puede ser más tarde relajado al llevar a cabo las rotaciones. Las condensaremos en el vector f .

e_1, \dots, e_p (vector e) variables aleatorias denominadas factores específicos o únicos independientes entre sí y de varianzas ϕ_1, \dots, ϕ_p denominadas especificidades de las variables x_1, \dots, x_p .

μ_1, \dots, μ_p las medias de las variables x_1, \dots, x_p que en adelante supondremos nulas sin pérdida de generalidad.

a_{ij} los pesos de los factores j en las variables i que resumiremos en la matriz A de término general a_{ij} .

Resumiendo el modelo será de la forma:

$$\bar{x} = A\bar{f} + \bar{e}$$

Las varianzas de las variables x_i que denotaremos con σ_{ii} serán:

$$\sigma_{ii} = \sum_{j=1}^{j=p} a_{ij}^2 + \phi_i$$

Como vemos se divide en dos partes la primera denominada comunalidad de la variable y la segunda ϕ_i especificidad. La primera expresa la proporción de varianza compartida con las otras variables y explicable a través de los factores comunes, en particular a_{ij}^2 es la covarianza existente entre x_i y f_j y expresa el grado de dependencia de x_i en el factor f_j . La segunda ϕ_i expresa la variación de x_i independiente de las otras variables.

La validez del modelo m-factorial puede expresarse a través de la relación:

$$\Sigma = AA' + \Phi$$

Que resulta de forma inmediata a partir del modelo siendo Φ la matriz diagonal de términos diagonales ϕ_1, \dots, ϕ_p . La relación inversa es asimismo cierta, es decir, si Σ admite la descomposición anterior es adaptable el modelo propuesto al principio.

Nótese como se ha indicado en la segunda de las diferencias con el ACP como aquí se trata de factorizar la matriz Σ tras restar en sus términos diagonales los valores siempre no negativos ϕ_i .

Invarianza frente al cambio de escala

Si realizamos la transformación $y=Cx$ en la que C es una matriz diagonal, es decir si cambiamos las escalas de las variables.

Resultará:

$$y = CAf + Ce$$

Y la matriz de varianzas covarianzas de y Σ_y cumplirá:

$$\Sigma_y = CEC = CAA^T C + C\phi C$$

Con lo que cumplirá con el modelo m -factorial con matriz de pesos $A_y = CA$, obtenida reescalando la matriz de pesos del modelo de partida.

Multiplicidad de soluciones

Dada una Σ determinada la descomposición vista anteriormente no es única. Basta para ello ver que si B es una matriz ortonormal cualquiera se cumple:

$$\Sigma = (AB)(B^T A^T) + \phi.$$

$$x = (AB)(A^T f) + e.$$

Con lo que la matriz de pesos AB , junto a los factores A^T también es solución del problema.

Con el fin de evitar la indeterminación se suelen fijar restricciones adicionales que impidan la rotación de los factores, tales como $A^T \phi^{-1} A =$ matriz diagonal, o $A^T D^{-1} A =$ matriz diagonal (siendo D la matriz diagonal de varianzas de las x_i). De esta forma hay $pm+p$ parámetros a determinar (correspondientes a las matrices A y ϕ), la ecuación de Σ proporciona $p(p+1)/2$ relaciones, y la restricción adicional $m(m-1)/2$ con lo que la diferencia entre parámetros a determinar y relaciones disponibles es:

$$pm+p-p(p+1)/2-m(m-1)/2=(p+m)/2-(p-m)^2/2$$

Como el número de parámetros ha de ser inferior al de ecuaciones, si queremos realizar una simplificación de los datos, la relación anterior nos guía en cuanto al número de factores a obtener. Por ejemplo con 5 variables podrán extraerse 2 factores

(7/2-9/2), pero no tiene sentido extraer 3 factores (8/2-4/2).

Estimación de los pesos

Antiguamente y debido a las dificultades de cálculo en la aplicación del método usual en estadística de la máxima verosimilitud, se recurría para estimar los factores a un método llamado de los factores principales. Este método trabajaba normalmente con la matriz de correlación R en vez de la de varianzas covarianzas dado que su solución no cumplía la condición de invarianza con la escala. Partía de una estimación de las communalidades y de forma recurrente solucionaba la ecuación fundamental a través de la utilización de las ideas desarrolladas en el ACP.

Actualmente el método de máxima verosimilitud está fácilmente disponible en diversos paquetes estadísticos y proporciona soluciones a este problema. Su disponibilidad y su carácter invariante frente a cambios de escala hacen recomendable la utilización de este método. Desgraciadamente es frecuente que programas comerciales en los que figura el AF realicen un simple ACP. Hay que tener en cuenta que el método de máxima verosimilitud normalmente utilizado se basa en la normalidad de la distribución de las variables x_1, \dots, x_p , que deberá ser chequeada y buscada tras las oportunas transformaciones. En general no hay garantía de que exista una solución aceptable, ni expresión de las condiciones que debe cumplir la matriz Σ para que pueda ser factorizada de acuerdo a la ecuación fundamental.

Test de hipótesis

La estimación a partir del método de máxima verosimilitud permite someter a test la hipótesis de que los m factores

seleccionados son suficientes para describir los datos.

Para ello si $\hat{\Sigma}$ es la estimación máximo verosímil de Σ a partir del modelo y S la matriz de varianzas covarianzas, llamando a y g a las medias aritméticas y geométricas de los valores propios de $\hat{\Sigma}^{-1}S$. Bartlett demostró que:

$$(n-1-(2p+5)/6-2m/3)p(a-\log(g))-1$$

sigue una distribución chi-cuadrado de $(p-m)^2/2-(p+m)/2$ grados de libertad, lo que permite llevar a cabo el test de hipótesis.

Rotacion de factores

Las restricciones impuestas para poder resolver el problema de la especificación del modelo pueden conducir a soluciones de difícil o imposible interpretación. Como estas especificaciones se han expresado con el único fin de posibilitar una solución, cualquier otro conjunto de factores que defina el mismo subespacio m dimensional, puede considerarse solución al problema planteado.

El problema por lo tanto es encontrar unos factores que definan el mismo subespacio solución y que puedan ser objeto de una interpretación. Esta interpretación sería más sencilla si los pesos de los factores fuesen o muy altos o muy bajos, excluyendo valores intermedios. Lo ideal sería el poder asociar a cada factor un subconjunto de variables e interpretarlo por las características comunes a estas variables. Para conseguir lo señalado, se han desarrollado las denominadas rotaciones de factores, trasformandolos bien en otros factores ortogonales entre sí (caso más común, rotaciones ortogonales), bien en otros

no ortogonales entre sí (rotaciones oblicuas). Entre las rotaciones ortogonales, por ejemplo la rotación varimax, consigue que los pesos tomen valores extremos maximizando la suma de las varianzas de los cuadrados de los pesos de cada columna de la matriz de pesos, tras haber dividido cada fila por la comunalidad de la variable correspondiente. Un proceso análogo realizado por filas realiza la rotación quartimax, y como puede suponerse diversos autores proponen criterios análogos e intermedios. Quizás el abuso de rotaciones subjetivas, así como la elaboración de rotaciones ad hoc (rotaciones procusteanas), han forzado muchas veces el análisis hacia ideas preconcebidas lo que ha dado como consecuencia el desprestigio de estos métodos.

COMENTARIO FINAL

El carácter de modelización estadística del AF, es fuente de sus ventajas y desventajas en relación a otros métodos como pueden ser el ACP en lo que se refiere a reducción de variables, o los métodos de formación de conglomerados en lo que se refiere a determinación de grupos de variables.

A pesar de que muchas veces los resultados del AF no se diferencian apreciablemente de los del ACP, de que se precisan unos supuestos no siempre realistas, y a pesar de sus mayores dificultades de cálculo, el AF proporciona muchas veces una base más clara para la interpretación sobre todo cuando se parte de una idea bastante definida sobre el número de factores posibles subyacentes en el caso de trabajo.

TABLE 1.A
THE RAW DATA MATRIX FOR THE LEAD-ZINC PROSPECTING PROBLEM

Lead- Zinc Prospect	Geological properties									
	Fe in calcite	Fe in sphalerite	Mn in sphalerite	Substrate	Crystallite size of carbonate	Spacing of cleavage	Elongation of calcite	TPO trace of fields	Vein material per inch ²	Fractures/Inch ²
1	0.85	0.75	0.75	0.25	-0.20	0.05	0.20	0.10	0.00	0.05
2	0.10	0.25	0.80	0.85	0.70	0.85	0.10	0.25		
3	0.08	0.15	0.00	0.10	0.80	0.00	0.10	0.05	0.80	0.70
4	1.15	0.95	0.75	0.25	1.08	0.82	0.37	0.24	0.21	0.23
5	0.85	0.75	0.75	0.25	1.08	0.82	0.37	0.24	0.21	0.23
6	0.85	0.75	0.75	0.25	1.08	0.82	0.37	0.24	0.21	0.23
7	0.85	0.75	0.75	0.25	1.08	0.82	0.37	0.24	0.21	0.23
8	0.85	0.75	0.75	0.25	1.08	0.82	0.37	0.24	0.21	0.23
9	0.85	0.75	0.75	0.25	1.08	0.82	0.37	0.24	0.21	0.23
10	1.00	0.80	0.80	0.20	1.20	0.90	0.40	0.30	0.30	0.30
11	1.15	0.95	0.75	0.25	1.08	0.82	0.37	0.24	0.21	0.23
12	0.85	0.75	0.75	0.25	1.08	0.82	0.37	0.24	0.21	0.23
13	0.85	0.75	0.75	0.25	1.08	0.82	0.37	0.24	0.21	0.23
14	0.85	0.75	0.75	0.25	1.08	0.82	0.37	0.24	0.21	0.23
15	0.85	0.75	0.75	0.25	1.08	0.82	0.37	0.24	0.21	0.23
16	0.85	0.75	0.75	0.25	1.08	0.82	0.37	0.24	0.21	0.23
17	0.85	0.75	0.75	0.25	1.08	0.82	0.37	0.24	0.21	0.23
18	0.85	0.75	0.75	0.25	1.08	0.82	0.37	0.24	0.21	0.23
19	0.85	0.75	0.75	0.25	1.08	0.82	0.37	0.24	0.21	0.23
20	1.00	0.80	0.80	0.20	1.20	0.90	0.40	0.30	0.30	0.30

structure in such a large array of numbers? The technique of factor analysis turns out to be a useful way of providing plausible answers.

Simply put, factor analysis creates a minimum number of new variables which are linear combinations of the original ones such that the new variables contain the same amount of information.

The starting point is provided by the correlations between the variables measured, ten in all. The matrix of correlation coefficients is listed in Table 1.II. It was subjected to principal components factor analysis for which three significant factors were obtained. Thus, we began with ten characters but can now "explain" the total variability of the sample in terms of three new variables

TABLE 1.II
INTER-CORRELATIONS AMONG THE TEN GEOLOGICAL PROPERTIES

	Mg	Fe	Mn	Substrate	Crystallite	Spacing	Elongation	TPO	Vein	Fractures
1	1.000									
2	0.894	1.000								
3	0.894	0.894	1.000							
4	0.894	0.894	0.894	1.000						
5	0.894	0.894	0.894	0.894	1.000					
6	0.894	0.894	0.894	0.894	0.894	1.000				
7	0.894	0.894	0.894	0.894	0.894	0.894	1.000			
8	0.894	0.894	0.894	0.894	0.894	0.894	0.894	1.000		
9	0.894	0.894	0.894	0.894	0.894	0.894	0.894	0.894	1.000	
10	0.894	0.894	0.894	0.894	0.894	0.894	0.894	0.894	0.894	1.000

by some appropriate method in order to bring out the important contributions and to diminish the loadings on non-significantly contributing variables. The visual result of the rotation will then be that some of the loadings will be augmented while others will have become greatly lower. In our case we used the varimax rotation technique. The varimax factor matrix displayed in Table 1.III demonstrates what we have just described and you will see that you compare entries in the two upper listings of the table, entry by entry sending a factor. Reading down a column, the individual numbers tell a contribution of a particular variable to the composition of the factor; in each column can be thought of as a factor equation in which each loading is coefficient of the corresponding original variable.

A third chart of numbers emerges from the factor analysis, the varimax factor score matrix, shown in Table 1.III. This gives the amounts of the variables at each of the sample localities. With this matrix, we are able to see the distributions of these new factor variables on the sample grid.

It requires sound geological reasoning in order to interpret the results of factor analysis. From Table 1.III, you will see that the first factor is mainly a combination of the variables: Mg in calcite, Fe in sphalerite, and Mn in calcite, heavily loaded with the variables: spacing of cleavage, elongation of calcite and toughness of folds, a combination speaking for rock deformation. The first factor is dominated by the variables: vein material per m², and fractures

known deposits in the region to help predict the possibilities of finding new ore bodies.

A palaeontologist wishes to analyze growth and shape variation in the shell of a species of brachiopods on which he has measured a large number of characters.

A petroleum company wants to reduce the voluminous accumulations of data deriving from palaeoecological and sedimentological studies of subsurface samples to a form that can be used for exploring for oil-bearing environments.

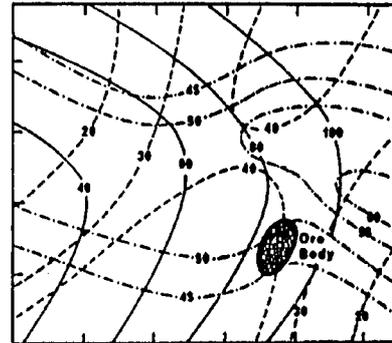
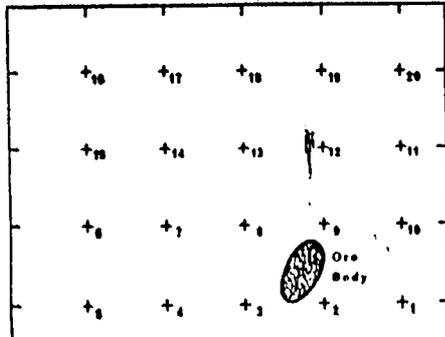
In an oceanological study, it is desired to produce graphs which will show the relationships between bottom samples and measurements made upon them on a single diagram as a means of relating organisms to their preferences for a particular kind of sediment.

1.2 AN EXAMPLE OF FACTOR ANALYSIS

At this point, we think it would be helpful to you if we gave you an inkling of what is obtained in a factor analysis. We have chosen an albeit artificial mining example by Klovan (1968) as it not only introduces the geological element at an early stage but also because it does provide a good practically oriented introduction to the subject.

Imagine the following situation. We wish to carry out exploration for lead and zinc in an area containing a high-grade lead-zinc ore. The area has been well explored geologically and the bedrock is made up of an altered carbonate-shale sequence. The map area and the sampling grid are displayed in Fig. 1.1.

The three controls, palaeotemperature (T), strength of deformation of the bedrock (D), and the permeability of the rock (P) are considered to determine



— DISTRIBUTION OF PALEOTEMPERATURES
 - - - DISTRIBUTION OF PERMEABILITY
 . . . DISTRIBUTION OF DEFORMATION

Fig. 1.2. Distribution of controls imposed at the locations of the samples.

the occurrence of lead and zinc, for the purposes of our example. It is assumed that these controls are determinable from observations on ten chemical, mineralogical and rock-deformational variables. The distribution of these causes will really never be known but, for this example, we shall imagine that they are distributed as shown in Fig. 1.2. You will note that the lode lies at the intersection of these causes at certain specified levels. These are, for palaeotemperature 80-90, for deformation, 35-45, and for permeability of the country rock 45-50. Accepting that a geological survey of the area would have given us an indication as our manufactured example, it would not be unreasonable to expect that target areas for intensive prospecting would occur in localities where the intersection situation is repeated.

The three controls can, of course, not be estimated directly. They can, however, be measured indirectly from geological properties that are a reflection of them. The arrays shown in Table 1.1 list the artificial data, as well as the information used in constructing this set of observations. The left array of numbers gives the "amount" of each of the three controls at each of the localities; the upper array states precisely the degree to which each of the geological variables is related to the causes. Multiplication and summation of every row of the latter array by every column of the top array yields the large array (corresponding to raw data) at the bottom. Naturally, in a real study, you would not have

TABLE I.III
RESULTS OF THE FACTOR ANALYSIS

Variable	Communality	Factors		
		1	2	3
Principle factors of correlation matrix				
1	1.0000	0.8029	-0.5874	0.0886
2	1.0000	0.8285	-0.6367	0.0940
3	1.0000	0.8579	-0.6172	0.0407
4	1.0000	0.8740	-0.1951	0.0943
5	1.0000	0.6174	0.8908	-0.0098
6	1.0000	0.4528	0.8999	-0.4611
7	1.0000	0.9297	0.2393	-0.2789
8	1.0000	0.7847	0.5018	-0.4042
9	1.0000	0.3268	0.5407	0.7761
10	1.0000	0.8441	0.5437	0.6133
Variance		84.614	21.828	13.469
Cumulative variance		84.614	86.542	100.000
Varimax factor matrix				
1	1.0000	0.8971	0.0748	-0.0060
2	1.0000	0.8916	0.1241	0.0362
3	1.0000	0.9828	0.1804	0.0117
4	1.0000	0.9813	0.2965	0.2840
5	1.0000	-0.6197	0.8880	0.5198
6	1.0000	0.0858	0.9897	0.1317
7	1.0000	0.8191	0.8280	0.1860
8	1.0000	0.2102	0.9848	0.1880
9	1.0000	0.0148	0.0488	0.9987
10	1.0000	0.3228	0.3979	0.8672
Variance		44.771	22.218	21.012
Cumulative variance		44.771	78.089	100.000
Varimax factor score matrix				
Locality	Factors			
	1	2	3	
1	1.7291	-1.1245	-0.9480	
2	0.6130	0.2141	-1.3482	
3	-0.3291	1.6410	0.0226	
4	-0.7962	1.6403	0.0198	
5	-1.6301	0.9232	-0.8820	
6	-1.8248	-1.0768	0.6182	
7	-1.1187	-0.0212	0.4178	
8	-0.8908	0.9143	0.7663	
9	0.3711	0.3439	0.2688	
10	1.2484	-0.9298	1.7896	
11	1.2197	-0.2480	1.4876	
12	0.4829	0.1764	1.8324	
13	-0.1884	0.1884	0.7211	
14	-0.6834	-0.8747	0.0792	
15	-1.3284	-1.7891	0.4294	
16	-0.3929	-1.7847	-1.6171	
17	-0.1144	-0.5087	-1.8440	
18	0.4618	0.3938	-1.1844	
19	0.7982	1.5086	-0.1808	
20	1.8420	0.3338	-0.6997	

same special conditions. The marked square is thus the first-order target for further exploration. This is an artificial example, contrived to give a good result. Under actual exploration conditions

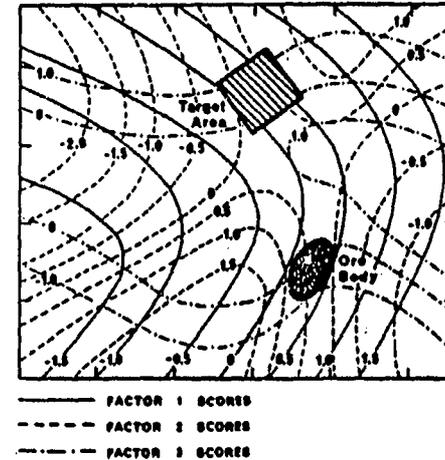


Fig. 1.2. Map of the composite factor scores for the three factors of the ore-prospecting case.

This is only a brief summary of the example. If you want to work the steps, we refer you to Kiovan (1968).

You will find a good deal of albeit simple algebra in the ensuing part of which you might think unnecessary, bearing in mind the ubiquitous computer programs for doing most of the things occurring in factor analysis. Obviously, nobody today is going to suggest seriously that you try matrices, or extracting eigenvalues and eigenvectors, on your own, although you have devoted some space to the arithmetic of this topic. There are excellent programs for doing these calculations at any computer center. It is our considered opinion, nevertheless, that you should have some idea of what is done by the computer in performing these operations, despite the fact that many varieties of factor analysis are available. Therefore, we have made a point of introducing you to the most useful and generally best defined procedures so that you will be able to make a wise choice among the programs for factor analysis available at your center.

RECUPERACION DE SUELOS I

Eduardo de Miguel

E.T.S. Ingenieros de Minas de Madrid

1. INTRODUCCION.

El suelo es un bien escaso. El ritmo al que el suelo es destruido o inutilizado en su función de soporte de cultivos, o, en sentido amplio, de vida vegetal y animal, es superior al de creación de nuevo suelo útil. De ello se desprende la necesidad de evitar o contener los procesos de pérdida de suelo por contaminación y de, en última instancia, recuperar, para su posterior aprovechamiento, los suelos ya contaminados.

Un proyecto de recuperación de suelos contaminados ha de abordarse desde una perspectiva integral que incluya, al menos, las etapas de prevención, aislamiento y descontaminación, sin poder, en ninguna circunstancia, abstraerse del problema de la contaminación de las aguas subterráneas de la zona afectada.

Con anterioridad a una decisión técnica de recuperación, es necesario proceder a un estudio descriptivo del proceso contaminante en el terreno afectado, en el que se determine, entre otros aspectos, los flujos de agua en el subsuelo, la extensión horizontal y vertical de los contaminantes, las propiedades de los distintos horizontes del suelo (porosidad, permeabilidad, distribución de tamaño de grano, capacidad de adsorción, composición, etc...) o las características físico-químicas de los contaminantes (solubilidad, distribución en fases, presión de vapor, etc...) pues todos estos parámetros, junto con las características socioeconómicas de la zona afectada, el efecto sobre los potenciales receptores y el coste estimado de tratamiento, han de influir en la elección del método de descontaminación adecuado a cada caso (1, 2).

En la Figura 1 se muestra, como ejemplo, la distribución, en porcentajes de la cantidad total (206,7 millones de US\$), del presupuesto asignado por el Gobierno Federal Alemán para proyectos de investigación y recuperación de suelos contaminados (3).

2. ESTRATEGIAS DE AISLAMIENTO Y TECNICAS DE INMOVILIZACION.

Conceptualmente no pueden ser catalogadas como técnicas de recuperación de suelos ya que no constituyen soluciones de "descontaminación", sino de contención. Persiguen evitar la extensión de procesos contaminantes de una zona ya contaminada a los suelos o aguas adyacentes o subyacentes.

2.1. Estrategias de aislamiento.

Constituyen un complemento a las técnicas de recuperación *in situ* (que se comentarán más adelante) o una alternativa a las mismas cuando las características del suelo o de los contaminantes presentes no permiten la aplicación de dichas técnicas. Pueden ser consideradas como una etapa previa y, generalmente, imprescindible en el tratamiento *ex situ* de suelos contaminados, cuando son necesarias la excavación y depuración en planta de un volumen de terreno determinado.

2.1.1. Aislamiento mediante barreras.

Es una solución conceptualmente simple y que puede ser aplicada recurriendo a técnicas de uso convencional en la ingeniería civil, como son las pantallas de bentonita o de cemento-bentonita o las barreras de inyección.

La misión primordial de las barreras es evitar la extensión, a través de las aguas subterráneas, del proceso de contaminación. El agua confinada dentro de la barrera habrá de ser bombeada y depurada. Durante el proceso de excavación del suelo contaminado, las barreras han de contener el flujo de agua desde las zonas adyacentes y soportar la presión ejercida sobre las paredes, asegurando, al mismo tiempo, que las estructuras y edificaciones próximas no sufran daños.

Estas técnicas presentan el problema de la estabilidad mecánica y/o química de las barreras, al estar las mismas expuestas a los contaminantes que se intenta retener. Este problema se agrava tanto más cuanto más próximas estén las barreras a la fuente de la contaminación, ya que la concentración de los agentes contaminantes a que están expuestas las barreras se incrementa. En algunos casos se han utilizado pantallas combinadas, construidas con capas alternativas de plástico y bentonita.

El problema más grave de este tipo de técnicas de aislamiento es que, con la tecnología de que se dispone actualmente, no se puede asegurar el cumplimiento de la normativa existente en muchos países en los aspectos de impermeabilidad y tiempo de vida de la barrera.

2.1.2. Aislamiento mediante medidas hidrogeológicas.

Esta técnica ha comenzado a ensayarse recientemente y esta basada en el principio de deprimir el nivel freático en la fuente de contaminación hasta conseguir que los contaminantes en proceso de migración *sean arrastrados de vuelta hacia la fuente*.

A pesar de la elegancia teórica de este enfoque, existen numerosas complicaciones en su aplicación práctica:

- Se han de depurar grandes volúmenes de agua bombeada ligeramente contaminada antes de poder verterla.
- Una depresión del nivel freático puede originar problemas geotécnicos importantes en la zona, debidos a la aparición de asentamientos diferenciales, cambios en los sistemas de drenaje, etc...
- Al aplicar este tipo de medidas se provoca el desplazamiento, hacia la zona de tratamiento, de contaminantes desde otras fuentes situadas dentro de la misma zona o en zonas adyacentes (1, 4).

2.2. Técnicas de inmovilización.

El objetivo de estas técnicas es fijar los contaminantes de modo que no puedan ser incorporados a las aguas subterráneas ni a la cadena trófica. Su aplicación no está muy extendida al existir una gran incertidumbre acerca de la duración a largo plazo de las soluciones de inmovilización en materiales tratados *ex situ*, incertidumbre que se acrecienta cuando se utilizan estas técnicas *in situ*.

En general, se prefiere, como alternativa, recurrir a estrategias de aislamiento que, a corto plazo, ofrecen solución al mismo problema y, en muchos casos, a menor coste.

2.2.1. Vitrificación.

La vitrificación *in situ* (ISV) consiste, conceptualmente, en un proceso de fusión del suelo provocado por una corriente eléctrica creada entre dos o más electrodos. Los contaminantes inorgánicos y la materia mineral del suelo se combinan en una masa vítrea, con propiedades similares a las de la *obsidiana* natural, mientras que la materia orgánica y determinados productos residuales inorgánicos son eliminados hacia la superficie, donde son capturados en una cubierta conectada a un sistema de tratamiento de gases (quemador y/o sistema de lavado húmedo, si el suelo contaminado contenía PCB's).

Las temperaturas de fusión típicas se encuentran entre 1600°C y 2000°C. Dado que un suelo es un medio de baja conductividad, se deposita polvo de grafito, u otros materiales conductores, en la superficie del suelo, de manera que constituyan una vía inicial para la corriente eléctrica. El proceso de fusión, iniciado de este modo en la superficie, progresa en profundidad a una velocidad media de (2,5 - 5) cm/h. Exceptuando la situación inicial en superficie, durante la fusión en profundidad no existe aporte apreciable de oxígeno, por lo que la destrucción que tiene lugar es, en esencia, un proceso de pirólisis. Dado que el volumen de poros del suelo desaparece durante el tratamiento y que la materia orgánica es eliminada en forma de gases de pirólisis, al final del proceso se produce una reducción de volumen original de suelo, siendo necesario proceder a un relleno del hueco resultante.

La técnica de vitrificación parece encontrar aplicación en el caso de terrenos donde se haya almacenado barriles u otros contenedores con residuos o en suelos contaminados por dioxinas o PCB's. La lixiviación de metales pesados en las zonas tratadas es muy reducida.

La utilización de esta técnica puede venir limitada, especialmente en el caso de balsas de lodos, vertederos, etc., por la presencia de huecos de gran volumen, por una insuficiente cantidad de materiales vitrificantes o por un exceso de escombros, cascotes, etc. o de materia orgánica combustible.

2.2.2. Técnicas de inyección.

Las mismas técnicas expuestas para la creación de barreras que aíslen zonas contaminadas pueden ser empleadas para inmovilizar los contaminantes de un terreno. Con idéntico fin se

han utilizado técnicas como la inyección de mezclas de cemento o el empleo de gel de sílice, de uso habitual en la ingeniería civil para la estabilización de suelos no contaminados.

En general, existe una gran incertidumbre acerca del resultado final de aplicar estos procesos y, aunque parece que puede impedirse efectivamente la lixiviación de metales, existen informes que documentan la aparición de fuertes contaminaciones en las zonas vecinas a los puntos de inyección (5).

2.3. Uso combinado de técnicas de aislamiento y de inmovilización.

Para evitar en parte la incertidumbre acerca de los resultados finales de cualquiera de estas técnicas, puede recurrirse a su aplicación conjunta. Esta solución ha sido adoptada en Holanda para evitar la contaminación de terrenos adyacentes a carreteras construidas a partir de escoria de mineral de zinc.

El efecto de inmovilización es conseguido con el recubrimiento de cada partícula de escoria por una fina capa de bitumen. A tal fin, se mezcla *in situ* la escoria con el bitumen al tiempo que se inyecta vapor, con lo que el bitumen se expande hasta diez veces su volumen original, lográndose un recubrimiento satisfactorio.

Para conseguir el efecto de aislamiento, se construyen dos barreras laterales de cemento en los márgenes de la carretera, de modo que impidan la entrada de aguas superficiales a la escoria por debajo del encapsulado de asfalto con que se cubre la superficie exterior de la carretera (6).

3. TÉCNICAS DE DESCONTAMINACION DE SUELOS. TÉCNICAS *IN SITU* vs. TÉCNICAS *EX SITU*.

Todas las técnicas de descontaminación de suelos tienen como objetivo eliminar o reducir la concentración de los contaminantes presentes en el terreno, de manera que el suelo sometido a tratamiento pueda reutilizarse posteriormente. Puede establecerse una primera división de las técnicas de recuperación en dos grandes categorías, atendiendo a dónde se lleva a cabo el proceso de descontaminación del suelo:

Técnicas *EX SITU*: El volumen de suelo contaminado es excavado, transportado y tratado en una instalación a tal efecto. Dentro de esta categoría consideraremos incluidas las denominadas técnicas *On-site*, en las cuales el suelo es excavado y tratado en instalaciones desplazables situadas en la zona de estudio, minimizando el transporte. Cronológicamente, han sido las primeras en aplicarse, por lo que en la bibliografía se hace, frecuentemente, mención a ellas con el nombre de "técnicas clásicas".

Técnicas *IN SITU*: El suelo contaminado es sometido a tratamiento en su localización original, sin existir un traslado del mismo, aunque pueda procederse a removerlo o mezclarlo en su mismo emplazamiento.

La decisión entre un grupo de técnicas o el otro viene condicionada, fundamentalmente, por dos factores:

La presencia de viviendas o instalaciones en funcionamiento (plantas químicas, gasolineras, etc...) en la zona que se desea recuperar no permite, en muchos casos, la excavación del suelo y su tratamiento *ex situ*, siendo las técnicas *in situ* la única alternativa.

La principal diferencia entre ambos tipos de tratamiento radica en los costes de uno y otro, siendo estos, de manera estimada, del siguiente orden de magnitud:

In situ: (3-400) US\$/Tm de suelo tratado.

Ex situ: , 650 US\$/Tm de suelo tratado (3).

A pesar de estas innegables ventajas, los métodos *in situ* presentan numerosos problemas o limitaciones en su aplicación. Así, aunque desde un punto de vista teórico pueda lograrse la completa eliminación de los contaminantes de un suelo con la aplicación de estas técnicas, la realidad es que se requieren tiempos de limpieza muy largos, mucho más que para los métodos *ex situ*, y que los porcentajes de degradación de los contaminantes son menores. entre otros aspectos, por la ausencia de agitación y mezcla y, en el caso de métodos de biorecuperación, por la escasez de nutrientes y la existencia de temperaturas diferentes de las óptimas.

Por otra parte, las técnicas *in situ* son difícilmente aplicables, o implican tiempos de tratamiento excesivamente elevados, en suelos de baja permeabilidad, ya que la mayoría de los métodos de recuperación *in situ* están basados en transformar o incorporar los

contaminantes a una fase continua (acuosa o gaseosa) y eliminarlos por flujo convectivo. Dicho flujo depende fuertemente de la permeabilidad del suelo.

Por último, al emplear las técnicas de depuración *in situ* existe una gran incertidumbre acerca del grado de contaminación inicial y de la concentración final de los contaminantes, tras el tratamiento. De ello se deduce la enorme importancia de las estrategias de muestreo empleadas en los estudios de recuperación de suelos, como únicas herramientas para reducir la incertidumbre antes mencionada (1, 2).

4. TECNICAS *EX SITU* DE DESCONTAMINACION DE SUELOS.

Como ya se ha mencionado, las técnicas de descontaminación de suelos *ex situ* (y *on-site*) han sido las que antes se han desarrollado y aplicado de manera práctica, en parte debido a que aprovechan conceptos y tecnologías ampliamente utilizadas en otros campos de la ingeniería (incineración, separaciones mineralúrgicas, estabilización de suelos, etc...). Por ello, este apartado se limitará a una breve exposición de las técnicas más extendidas, haciendo especial hincapié en aquellas metodologías conceptual o cronológicamente más novedosas.

4.1. Aireación / Volatilización pasiva.

Conceptualmente, estas técnicas persiguen eliminar por volatilización los contaminantes orgánicos de un suelo, recurriendo a la excavación del mismo, su deposición en capas y tratamientos simples que potencien el proceso de volatilización.

Desde un punto de vista práctico, y aunque puedan existir diversas alternativas, el tratamiento se lleva a cabo depositando el suelo contaminado en forma de lámina (los espesores citados en la literatura varían, siendo los más comunes de unos 20cm) sobre una superficie impermeable, que impida la fuga de contaminantes hacia el terreno situado debajo. La reducción por volatilización, hasta niveles aceptables, de la concentración de contaminantes orgánicos presentes puede requerir, para determinados compuestos, tiempos de tratamiento excesivamente largos. Por ello se recurre a procesos que potencian el fenómeno de volatilización, como son el labrado y remoción del suelo, o el riego del terreno en tratamiento. La adición de agua parece promover la desorción de los hidrocarburos de las partículas de suelo, lo cual, a su vez, provoca un aumento de la presión de vapor y un ritmo de difusión mayor. Adicionalmente, el arrastre provocado por el agua al evaporarse contribuye a la reducción de la concentración de hidrocarburos, como también lo hace la degradación biológica llevada a cabo por los microorganismos del suelo y que es favorecida por el aumento de humedad en el mismo.

Otros factores, como las temperaturas elevadas o la existencia de brisas o vientos, potencian, también, la eliminación de compuestos orgánicos por volatilización. Ambos parámetros pueden ser controlados cuando el tratamiento del suelo excavado se lleva a cabo en vagones o pequeñas naves selladas. Los vapores que se acumulan dentro de estos recintos son bombeados a una instalación de tratamiento de gases con filtros de carbón activado, y, si es necesario, con una unidad de lavado de gases (compuestos clorados) o de quemado de los mismos.

La ventaja fundamental de esta metodología radica en su coste muy inferior a las alternativas comunmente empleadas para resolver el mismo tipo de problemas (incineración, extracción de vapor, lavado *in situ*, biodegradación *in situ*, etc...).

Uno de los principales problemas de estas técnicas es la incorporación a la atmósfera de los contaminantes previamente presentes en el suelo, pudiéndose alterar la calidad del aire en el área de tratamiento. No obstante, es importante señalar que los hidrocarburos reaccionan

rápidamente con los radicales hidroxilo atmosféricos, generalmente en un tiempo comprendido entre 1 día (dodecano) y 9 días (benceno). Por su parte, los disolventes clorados industriales, al ser expuestos a la radiación ultravioleta en la atmósfera, se descomponen fotolíticamente con celeridad, para dar HCl, CO, CO₂ y ácidos carboxílicos.

De cualquier modo, estas técnicas de descontaminación pueden no ser aconsejables en zonas urbanas o que presenten, de antemano, concentraciones elevadas de contaminantes atmosféricos, a no ser que, como se ha mencionado anteriormente, el tratamiento se lleve a cabo en recintos cerrados, donde los vapores pueden ser recogidos y depurados en una unidad móvil adyacente.(7, 8, 9).

4.2. Incineración.

Esta técnica es suficientemente conocida por lo que tan sólo se comentarán brevemente algunos aspectos específicos de su aplicación al tratamiento de suelos y sedimentos.

En primer lugar, se encuentra en proceso de investigación el diseño de unidades de tratamiento que superponen, al efecto clásico de la incineración, la posibilidad de hacer reaccionar en la fase gaseosa, a elevadas temperaturas, el hidrógeno con los contaminantes orgánicos para producir moléculas más pequeñas y ligeras y menos tóxicas. Esquemáticamente, el proceso comienza con la dilución de la carga con agua o disolventes hasta conseguir una proporción no superior al 20% de contenido en sólidos (Fig. 2).

A continuación se precalienta la carga, que es bombeada al cuerpo del reactor a través de boquillas de atomización. En el reactor se inyectan, de igual modo, hidrógeno gas y nitrógeno gas, siendo la misión de este último purgar la unidad de oxígeno. Los gases producidos en el proceso son, también, recirculados y reinyectados en el reactor. La carga contaminada y los gases bajan "en remolinos" por el reactor, que se mantiene a una temperatura no inferior a 950°C, recogándose la fracción sólida en un tanque inferior, mientras que los gases ascienden por el tubo cerámico central, en el que siguen produciéndose reacciones de reducción. Estos gases abandonan el reactor por su parte superior, penetran en la unidad de lavado en contra-corriente y son depurados con filtros de acero al carbono y polipropileno. Los gases depurados, que contienen hidrocarburos muy ligeros, son recirculados, excepto, aproximadamente, un 5%, que es utilizado como combustible adicional en el quemador. El agua del lavador en contra-corriente se recircula hasta que alcanza determinado nivel de contaminación.

Un sistema de estas características alcanza, en planta piloto de demostración, eficiencias de destrucción de hidrocarburos poliaromáticos, PCB's o clorofenoles superiores al 99% en el conjunto del proceso (reactor + quemador + lavadores).

Sin embargo, ésta y otras técnicas de incineración presentan diferentes problemas. Por una parte, los metales pesados no son eliminados y quedan acumulados en el residuo sólido. Además, el suelo o sedimento original sufre una alteración fundamental de sus características, como son el contenido en humedad, materia orgánica y microfauna, y una reducción importante en el volumen primitivo del mismo (10).

4.3. Lavado de suelos.

El fundamento de esta técnica consiste en la separación de diversos contaminantes del suelo y en su reducción en volumen, mediante el contacto y mezcla del suelo excavado con una solución lavadora acuosa en una serie de unidades transportables de lavado. Se trata, esencialmente, de un proceso de reducción volumétrica, en el que no se elimina la toxicidad inherente de los contaminantes, por lo que es de gran importancia la determinación de la composición inicial del suelo y de la final de los fluidos de lavado y de las fracciones finas contaminadas.

El esquema básico de un equipo de lavado de suelos comprende una etapa previa al tratamiento en la que se hace pasar el suelo contaminado por uno o más tamices (y/o hidrociclones, separadores gravimétricos ...) para retirar los materiales de mayor granulometría (generalmente aquellos superiores a 2cm - rocas, escombros, etc...). Los materiales no rechazados entran en una unidad de lavado en contra-corriente, donde son rociados con un fluido lavador y, posteriormente, aclarados. Los contaminantes se concentran, principalmente, en las fracciones finas del suelo (arcillas y limos) y se encuentran adsorbidos con menos fuerza en las fracciones mayores (arenas). Por ello, la fracción arenosa del suelo requiere, generalmente, sólo la etapa de aclarado inicial para cumplir las especificaciones que permitan redepositarla en el terreno. La fracción más fina (arcillas y limos), que permanece en el proceso, entra en una unidad de *contacto* a contra-corriente para asegurar la separación de los contaminantes de las partículas sólidas. Las fracciones sólidas ya tratadas (mayores de $74\mu\text{m}$) son aclaradas, secadas (en ciclones y/o pantallas) y redepositados en el terreno. Los fluidos lavadores, cargados de contaminantes y arrastrando una proporción de finos (menores de $74\mu\text{m}$) altamente contaminados, son reciclados por medio de un sistema de tratamiento de aguas residuales convencional y reintroducidos en el proceso. Los finos arrastrados son separados, retirados, secados y tratados como material peligroso (incinerados o almacenados en vertederos controlados, diseñados con este fin) (Fig. 3).

La técnica de lavado de suelos puede ser aplicada para la recuperación de suelos contaminados con un amplio espectro de sustancias: metales pesados, cianuros metálicos, disolventes halogenados, hidrocarburos aromáticos, gasolinas, aceites minerales, PCB's, fenoles clorados, etc... La composición de los fluidos de lavado vendrá determinada, en gran medida, por los contaminantes presentes en el suelo que se ha de tratar. Un fluido de lavado ideal debería presentar un buen coeficiente de separación para el proceso de extracción, una baja volatilidad, toxicidad reducida, facilidad y seguridad de manejo y posibilidad de tratamiento y recuperación tras el proceso. Entre los fluidos que pueden ser utilizados está el agua sin aditivos, o soluciones acuosas de distintos disolventes orgánicos, compuestos quelantes, surfactantes, ácidos o bases. La composición definitiva vendrá determinada por el tipo de contaminación que afecte al suelo en tratamiento.

Esta metodología presenta varias ventajas sobre otras con un rango de actuación parecido. Fundamentalmente, se trata de un proceso en sistema cerrado que permite el control de las condiciones ambientales, es aplicable a un amplio espectro de contaminantes y presenta un coste relativo bajo, si se compara con otras de aplicación similar.

No es menos cierto que el lavado de suelos tiene, también, desventajas, las más notables de las cuales son, en primer lugar, que apenas existe reducción de la toxicidad de los contaminantes, y que, por otra parte, utiliza agentes químicos (soluciones acuosas quelantes) potencialmente peligrosos y que pueden ser difíciles de separar de la fracción de suelo ya tratada.

Existe, además, una serie de factores que limitan las posibilidades de aplicación de esta técnica, entre ellos la presencia de mezclas contaminantes muy complejas, contenidos elevados de ácidos húmicos en el suelo, existencia de reacciones inhibitoras entre el disolvente y el suelo o el hecho de que el suelo que se haya de tratar esté presente una fracción arcillosa importante y caracterizada por partículas de una granulometría muy fina (11, 12).

5. TECNICAS *IN SITU* DE RECUPERACION DE SUELOS.

Hasta el año 1991, la "Environmental Protection Agency" estadounidense había evaluado treinta y un técnicas *innovadoras*, es decir, técnicas aún no comprobadas o aplicadas de manera general (como la incineración, solidificación o estabilización) de recuperación de suelos. No es el objetivo de este capítulo describir detalladamente todas ellas, sino presentar una ordenación de las mismas y exponer, de manera muy breve, los fundamentos, ámbitos de aplicación y costos de las más representativas.

Las técnicas de descontaminación de suelos *in situ* pueden ser clasificadas de acuerdo a múltiples criterios, sin que ninguna de estas clasificaciones sea mejor que las demás; si acaso, más adecuada a un objetivo específico. La que sirve de armazón a este capítulo organiza las diferentes metodologías según el proceso *físico-químico* empleado en la descontaminación:

* Técnicas de extracción:

- Lavado con agua.
- Extracción ácida.
- Electro - recuperación.
- Lavado de alta presión.

* Técnicas de *stripping*:

- Extracción de vapores (extracción a vacío / ventilación forzada / aireación / volatilización *in situ*).
- *Stripping* con vapor de agua / aire caliente.
- Calentamiento por altas frecuencias.

* Técnicas biológicas

* Técnicas *químicas*:

- Decloración por dispersión mediante reacciones químicas (DCR- dechlorination).
- Decloración con APEG.

* Técnicas de *puesta en contacto*:

- Fracturación hidráulica
- *Kerfing*
- Zanjas de intercepción.
- Pozos radiales.

5.1. Técnicas de extracción.

Como ya se ha mencionado, estas técnicas están basadas en el principio general de incorporar los contaminantes presentes en el suelo a una fase acuosa, que, tras su recorrido por la zona en tratamiento, es retirada y purificada en instalaciones preparadas para este fin.

Precisamente por estar basadas en el flujo convectivo de una fase acuosa (el disolvente utilizado en la extracción) a través del suelo, estas técnicas no han conseguido rendimientos del todo satisfactorios. En efecto, valores de permeabilidad bajos o la presencia de obstáculos al flujo (obturaciones, taponamientos,...) limitan fuertemente las ocasiones en que estas técnicas pueden ser aplicadas.

Adicionalmente, el disolvente ha de ser capaz de extraer e incorporar los contaminantes presentes. Por ello, y dada la fuerte capacidad de adsorción de contaminantes que presentan tanto la materia orgánica del suelo, como las partículas de arcillas, estas técnicas tendrán difícil aplicación en terrenos con concentraciones elevadas de alguno de estos materiales. Debido a todo ello, las técnicas *in situ* de extracción son aplicables económicamente, en general, sólo en el caso de suelos arenosos, y, aún así, dependerá el rendimiento de las propiedades físicas, químicas y biológicas de los materiales que constituyan dicho suelo (especialmente de que el mismo presente una baja capacidad de adsorción) (1, 5).

5.1.1. Lavado con agua.

El principio básico de esta técnica consiste en lavar un suelo mediante infiltración de agua y posterior extracción de la misma. Su campo de aplicación principal se encuentra en la contaminación por hidrocarburos de suelos permeables.

La infiltración del agua en el suelo puede llevarse a cabo de diversas formas: mediante zanjas, pozos verticales o conducciones horizontales; o, en el caso de que la contaminación se encuentre confinada a la zona no saturada, mediante infiltración superficial por riego o por construcción de piscinas.

Para la extracción del agua se recurre a tuberías horizontales o a pozos, presentando estos últimos la ventaja de que las necesidades de excavación de suelo son mínimas, con lo que la instalación presenta menos problemas que en el caso de tuberías horizontales, especialmente en zonas con infraestructura industrial en funcionamiento (Fig. 4) (1).

5.1.2. Extracción ácida.

Es una variación de la técnica anterior, aplicable al caso de contaminación de suelos permeables por metales. El disolvente utilizado en este caso para incorporar los contaminantes es un agua acidulada a un $\text{pH} \approx 3$. Esta técnica ha sido ya aplicada, por ejemplo, para recuperar terrenos contaminados por Cd, consiguiéndose reducir la concentración en el suelo del mismo de $(5-20) \text{mg/l}$ a 1mg/l (5).

5.1.3. Electro-recuperación.

Esta técnica está basada en el movimiento de iones en una disolución acuosa en el suelo cuando se les somete a un campo eléctrico. El principio del movimiento de estas disoluciones acuosas en un medio poroso afectado por un campo eléctrico ha sido aplicado con frecuencia en los campos de la ingeniería civil, la agronomía y la química analítica, pero su utilización para la recuperación de suelos es reciente y aún quedan aspectos por investigar (no existe acuerdo acerca de cuál es el mecanismo principal - electrósmosis, electroforesis o electrolisis - a la hora de retirar los metales del suelo, ni sobre el papel exacto que juegan los fenómenos de oxidación-reducción en el proceso).

La técnica de electro-recuperación consiste en la introducción de dos electrodos, generalmente de grafito (para evitar los efectos adversos de la posible corrosión de electrodos metálicos), en el suelo. En general, el soluto se desplazará desde el ánodo hacia el cátodo, debido a su carga neta positiva, creándose un frente ácido en el ánodo que se mueve en el mismo sentido. Los aniones (CN^- , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, ...) se moverán en dirección al ánodo, mientras que los iones positivos se desplazarán hacia el cátodo. El agua en las proximidades del cátodo es bombeada junto con los iones disueltos, mientras que en el ánodo se procede a infiltrar agua con iones en disolución (HCl, NaCl) que sustituyan a los retirados y eviten el establecimiento de un equilibrio químico (Fig. 5).

Esta técnica ha demostrado ser eficaz en la retirada de metales como Cu, Zn, Pb y As, y se han realizado estudios que sugieren su posible aplicación, también, en la eliminación de algunos contaminantes orgánicos.

Una de las ventajas fundamentales de la técnica de electro-recuperación es que, al estar regido el movimiento del fluido por gradientes eléctricos, en lugar de gradientes de presión, puede ser aplicada (a diferencia del resto de técnicas de extracción) en la mayor parte de los tipos de suelo, incluidos los arcillosos.

Sin embargo, se trata de una metodología cara, por lo que para la descontaminación de suelos permeables y arenosos parece mejor solución recurrir a técnicas *in situ* más convencionales, y más baratas (5).

5.1.4. Lavado de alta presión.

No puede ser considerada una técnica *in situ* en sentido estricto, si bien no es necesario recurrir a excavar o transportar el suelo. Consiste en confinar un área para el tratamiento y aplicar un chorro de agua a alta presión para remover el suelo, el cual, tras un proceso de depuración simple, generalmente mediante técnicas de separación granulométrica y lavado de las distintas fracciones (ver técnicas *ex situ*), es devuelto a su emplazamiento original, mientras las aguas de proceso son tratadas *in situ* con filtros de carbón activado y diversos compuestos químicos. Al restituir el suelo, puede ser aconsejable añadir agentes estabilizantes, como cemento.

Debido al proceso de limpieza empleado, esta metodología no es aplicable a suelos que

presenten contenidos elevados de finos (partículas de diámetro inferior a $63\mu\text{m}$) (5)

5.2. Técnicas de *stripping*.

Bajo este nombre se agrupan una serie de técnicas aplicables sólo a los casos de contaminación de suelos por sustancias suficientemente volátiles. De manera general, puede considerarse que estas técnicas son adecuadas cuando los principales contaminantes son compuestos orgánicos volátiles (VOC's) y que su eficacia es tanto mayor cuanto más reciente es el vertido o la fuga que ha originado la contaminación.

La relativa sencillez de la ingeniería, instalación y operación de la mayor parte de los equipos de *stripping* contrasta con la complejidad del comportamiento de los vapores en el suelo. No corresponde, aquí, estudiar en profundidad los mecanismos de transporte de dichos vapores ni la partición de los VOC's entre las distintas fases. Sí cabe señalar, al menos, que el factor que condiciona fundamentalmente la aplicabilidad de estos métodos es la presión de vapor de los contaminantes presentes, pero otros parámetros, como la constante de Henry, el coeficiente de adsorción en suelos o la solubilidad, son, igualmente, determinantes. La eficiencia del proceso viene influida, así mismo, por las características del suelo en tratamiento, especialmente su permeabilidad al aire, porosidad, saturación y *estructura*.

Estas técnicas, que han experimentado un desarrollo importante en los últimos años, suelen ser empleadas en combinación con otros procesos de depuración para completar la recuperación del suelo. De hecho, una ventaja adicional de las técnicas de *stripping* parece ser la posibilidad de potenciar la biodegradación de los contaminantes orgánicos presentes en el terreno.

5.2.1. Extracción de vapores (extracción a vacío, ventilación forzada, aireación, volatilización *in situ*).

Esta técnica es conocida con diferentes denominaciones (*Soil Vapour Extraction, Vacuum Extraction, Soil Venting, Forced Air Ventilation, Aeration, Air stripping, In situ Volatilization, Enhanced Volatilization*), reflejando, algunas de ellas, ligeras variaciones conceptuales o de aplicación sobre la idea básica común. Esta consiste en inducir un flujo de aire en el subsuelo mediante la creación de un gradiente de presión, el cual es provocado a través de pozos verticales (o trincheras horizontales). El flujo de aire arrastra los VOC's, gracias a la vaporización de aquellos compuestos altamente volátiles que se encuentran en los espacios intergranulares del suelo. Este flujo de aire, cargado en vapores, es retirado, al aplicar una depresión, a través de pozos de extracción o recuperación. El aire efluyente de los pozos es conducido a unidades de tratamiento, dotadas, generalmente, de filtros de carbono activado o de *convertidores catalíticos* (Fig. 6).

Un sistema típico de extracción de vapores del suelo (*SVE*) consiste, en primer lugar, en uno o más conducciones de extracción, conectadas a bombas de vacío o *sopladores de aire*. La depresión generada por las bombas en los pozos de extracción provoca el movimiento del aire del suelo hacia dichos pozos. En el diseño más simple, el aire fluye hacia las conducciones de extracción desde la superficie del terreno (Fig. 7). Para potenciar el flujo de aire a través de zonas de máxima contaminación, el sistema puede incluir entradas de inyección de aire. La misión, tanto de estas entradas de inyección de aire como de las cubiertas que se pueden

disponer sobre el terreno, es proporcionar un mejor control del flujo de aire a través de las zonas contaminadas. La inyección de aire presenta, sin embargo, el inconveniente de que puede provocar la dispersión de contaminantes en el suelo. Para evitar este problema, las entradas de inyección suelen colocarse en los límites de la zona en tratamiento (Fig. 8). Adicionalmente, pueden situarse entradas de inyección entre emplazamientos consecutivos de pozos de extracción, de modo que se asegure la creación de gradientes de presión en la dirección de dichas conducciones de recuperación.

Como se ha mencionado, existe la opción de sellar la superficie del terreno en tratamiento con una lámina de plástico, arcilla, cemento o asfalto. Con ello se consigue, por una parte, un flujo más radial hacia los pozos de extracción y un radio de influencia mayor alrededor de los mismos, aumentando el volumen de suelo depurado. Adicionalmente, puede minimizarse la infiltración, con lo que se reduce el contenido en humedad del suelo y se previene la migración química de los contaminantes y la necesidad de recurrir a un separador agua/aire para retirar el agua extraída junto con los vapores.

Respecto al tratamiento de los vapores extraídos, si éste fuese necesario, el sistema más práctico parece ser un filtro de adsorción de carbón activado, si bien las instalaciones de oxidación catalítica ofrecen, también, buenos resultados. En el caso de los filtros de carbono granular activado (GAC) para fase gaseosa, puede ser necesario proceder a un calentamiento del aire extraído para controlar la humedad relativa y optimizar el tiempo de utilización del filtro.

Esta técnica es especialmente eficaz cuando se aplica para recuperar suelos contaminados con compuestos de bajo peso molecular y elevada volatilidad. Entre los contaminantes más frecuentemente extraídos se encuentran el tricloroetano, cloruro de metileno, tetracloruro de carbono, tetracloroetileno, dicloroetileno, tolueno, 1,3-dicloropropeno y compuestos constituyentes de la gasolina (benceno, tolueno, etilbenceno, xileno...). Otro parámetro importante es el *coeficiente de partición* agua/aire, comunmente expresado, en forma adimensional, como constante de la Ley de Henry (casi todos los compuestos extraídos presentan valores superiores a 0,01).

Respecto a las características de los suelos en los que es factible emplear la extracción de vapores, el campo de aplicación más apropiado parece ser el de los suelos con elevados valores de permeabilidad, si bien están documentados trabajos de depuración en terrenos que abarcan un amplio rango de dichos valores. A medida que la permeabilidad se reduce, los tiempos necesarios para la descontaminación (y, por tanto, los costes) aumentan. Otro factor que dificulta el emplazamiento de las conducciones de inyección y extracción es la presencia de heterogeneidades (p. ej. lentejones de arcilla) en el subsuelo. Por último, el contenido en humedad del suelo o el grado de saturación juegan, también, un papel importante. Cuanto menos húmedo es un suelo, más sencillo es retirar un flujo de aire a su través, si bien, por debajo de un grado de desecación, puede alcanzarse un punto de inflexión en este comportamiento debido al aumento de la capacidad de adsorción de los contaminantes sobre las partículas secas del suelo.

Para finalizar, una de las principales ventajas de esta técnica es su sencillez de instalación. el empleo de un equipamiento estándar fácilmente adquirible y su potencial de tratamiento

de grandes volúmenes de suelo a un coste, en comparación con otras metodologías, razonable. El funcionamiento de una instalación de extracción de vapores supone una alteración mecánica del suelo mínima, lo cual, generalmente, permite que las industrias de la zona en tratamiento no se vean obligadas a cesar en su actividad (1, 5, 13, 14).

5.2.2. *Stripping* con vapor de agua / aire caliente.

Cuando la presión de vapor de los contaminantes presentes es demasiado baja para proceder a su eliminación mediante las técnicas expuestas en el anterior apartado, puede recurrirse a las técnicas de *stripping* con inyección de vapor de agua (o aire caliente). La idea básica en que se apoya esta metodología es aumentar la eficacia de depuración, consiguiendo un aumento de las presiones de vapor de las sustancias contaminantes, mediante el calentamiento del suelo que provoca la inyección en el mismo de vapor de agua. Adicionalmente, existe la posibilidad de extraer, con el vapor, parte de los compuestos contaminantes que sean solubles en agua.

Durante la inyección del vapor, se genera en el suelo un frente de condensación, una frontera abrupta de temperatura, dentro del cual el suelo alcanza temperaturas en el entorno de 100°C.

Los equipos de *stripping* con vapor de agua cuentan, básicamente, con dos elementos: un torre de proceso y un tren de proceso. La torre de proceso tiene la misión de descompactar el suelo, inyectar el vapor (o el aire caliente) y recoger los volátiles extraídos. Incluye dos *augers* huecos, con los que se perfora en el suelo en tratamiento. Los *augers* están dotados de elementos de corte y de hojas de mezclado. En los elementos de corte van instaladas unas boquillas para la inyección del vapor o el aire caliente. Los contaminantes volátiles, en forma de vapor, y el aire caliente que emergen del suelo, son recogidos bajo una cubierta, desde la cual se conducen al sistema de tratamiento de gases del tren de proceso (Fig. 9).

El tren de proceso consta de dos sistemas, el de tratamiento de gases y el de destilación. De manera esquemática, el sistema de tratamiento de gases está formado por una unidad de lavado en contra-corriente (donde se retiran las partículas que acompañan al flujo de gas), un ciclón (para recoger el agua introducida por la unidad anterior o generada en la condensación del vapor), un sistema de enfriamiento en tres etapas (en el cual se retiran del flujo de gas, por condensación, el vapor de agua y los compuestos volátiles), un sistema de adsorción de los compuestos orgánicos volátiles sobre filtros de carbono y, por último, unos compresores, que envían el aire, caliente, a la torre de proceso para ser inyectado de nuevo.

Al sistema de destilación llegan los condensados que se producen en las unidades de tratamiento de gases, incluido el proceso de regeneración de los filtros de carbono activado. En el sistema de destilación, mediante un coalescedor/separador y un tanque de destilación, se separan los contaminantes orgánicos del agua, siendo almacenados, los primeros, en un tanque de acumulación. El agua es depurada de compuestos orgánicos residuales por medio de un filtro de carbono activado y enviada a la torre de refrigeración. Los compuestos orgánicos retirados son enviados al tanque de acumulación.

Esta técnica elimina satisfactoriamente una gran parte de los compuestos orgánicos volátiles de un suelo, requiriéndose tiempos de tratamiento mayores para aquellas sustancias con puntos de ebullición más elevados. También es posible reducir el nivel de compuestos orgánicos *semivolátiles*, aunque la eficiencia del proceso, en este caso, aún no ha sido cuantificada.

El proceso de *stripping* con vapor de agua / aire caliente puede aplicarse a una gran variedad de suelos. De hecho, el impacto del tipo de suelo es más de tipo económico que operacional. Los suelos con contenidos elevados en arcilla presentan una gran capacidad de fijación de los compuestos, lo que se traduce en tiempos de tratamiento muy prolongados. Por el contrario, los suelos arenosos se prestan a procesos de recuperación mucho más breves. En conclusión, aquellos suelos que presentan contenidos moderados de arcilla pueden ser tratados recurriendo a esta técnica, si bien, a medida que aumenta la cantidad de arcilla presente disminuye la conveniencia económica del proceso.

Es importante señalar que, en los estudios realizados, no se aprecia que exista migración en profundidad de los contaminantes orgánicos hacia zonas situadas por debajo de la de tratamiento. La adición de vapor de agua no afecta de manera importante a las propiedades físicas del suelo. Ni el contenido en humedad, ni la densidad total sufren alteraciones estadísticamente significativas. Adicionalmente, las emisiones incontroladas desde el suelo o en las instalaciones son muy reducidas.

Como conclusión, la técnica de *stripping* con vapor de agua / aire caliente es una alternativa muy atractiva, desde el punto de vista económico y de eficacia de proceso, especialmente cuando los tiempos de tratamiento necesarios no sean muy prolongados (1, 5, 15).

5.2.3. Calentamiento por altas frecuencias.

Esta técnica está basada en el principio de que, en un campo eléctrico alterno, los dipolos irán orientándose, alternativamente, en la dirección del campo. Si las frecuencias de trabajo están en el rango de las ondas de radio, los dipolos no son capaces de alinearse del todo con la dirección cambiante del campo y resuenan en un punto próximo a la dirección intermedia entre las del campo eléctrico, al tiempo que desprenden calor. Además, se produce una disipación adicional de energía debida a la resistencia óhmica.

En un suelo contaminado el dipolo que va a entrar en agitación, debido a su gran tamaño, es la molécula de agua. La temperatura en el suelo no sobrepasará los 100°C hasta que la mayor parte del agua se haya volatilizado. Cuando el suelo está seco, el único fenómeno que actúa es la resistencia óhmica.

Desde el punto de vista de diseño, los sistemas que se están comercializando consisten en un número de electrodos que se emplazan en el suelo. Para el calentamiento *in situ* se utiliza una radio frecuencia de 6,78 MHz. Los gases liberados se recogen en una cubierta dispuesta sobre toda la instalación. Los gases así recogidos son depurados en un filtro de carbón activado antes de proceder a su emisión a la atmósfera. Con una instalación de esta naturaleza pueden alcanzarse temperaturas en el suelo de hasta 400°C. La bibliografía existente menciona eficacias de eliminación, para el caso de PCB's, del 99% a 300°C, tiempos de tratamiento elevados y un coste de entre 50 US\$ y 90 US\$ por tonelada de suelo tratada.

Una de las ventajas de esta metodología es su potencial para aumentar la volatilidad de los contaminantes sin necesidad de introducir vapor o aire en el suelo, y la posibilidad de utilizarla en combinación con otras técnicas, como la aireación o volatilización *in situ* (5).

5.3. Técnicas biológicas.

Las técnicas biológicas, a las que se recurre preferentemente, en caso de que sean aplicables, cuando existe una contaminación por productos orgánicos, son tratadas en profundidad en otro capítulo de este libro.

5.4. Técnicas químicas.

Consisten en la eliminación total o parcial de los contaminantes presentes en un suelo mediante la aplicación de agentes químicos. Dado que, por el momento, no es posible, en la mayoría de los casos, hacer llegar desde la superficie un flujo de tales agentes químicos descontaminantes a la zona afectada (en un futuro es previsible que puedan suministrarse en forma de fase gaseosa o acuosa) es necesario recurrir a procesos de mezclado (con *augers* huecos o, superficialmente, con simples arados) o de inyección de los productos químicos en el suelo.

Estas técnicas están aún en fase de evaluación y no han despertado excesivo entusiasmo.

5.4.1. Decloración por dispersión mediante reacciones químicas (*DCR - dechlorination*).

Esta técnica, desarrollada para estabilizar vertidos de petróleo (por dispersión de los mismos en cal y encapsulado físico), puede emplearse para declorar suelos contaminados por PCB's. Se admite generalizadamente que si se somete un suelo a Ph entre 9 y 11 puede tener lugar una decloración de los PCB's presentes. El fundamento de la técnica consiste en inyectar o mezclar CaO (también puede utilizarse Ca(OH)₂ o NaOH, pero aportan menos calor) en el suelo. La reacción de decloración vendrá potenciada por la generación de calor que tiene lugar al añadir CaO.

Hasta el momento, sólo se han llevado a cabo ensayos de laboratorio, en los cuales el proceso de decloración parece suceder, principalmente, por volatilización, debido al calor suministrado. Por el contrario, el fenómeno de degradación perseguido en primer lugar parece jugar un papel muy reducido, afectando tan sólo a los PCB's con un grado de cloración intermedio. Dado que en un problema real el calor suministrado, y, por tanto la volatilización, habrá de ser mucho menor, y que no se conoce la importancia del factor tiempo en este tipo de recuperación, parece prudente esperar a la aparición de nuevos estudios para emitir un juicio acerca de la aplicabilidad de esta técnica.

5.4.2. Decloración APEG.

Consiste en la aplicación por aspersión del agente químico PEG 500 (*polyethylene glycol*), viscoso y difícilmente miscible con el suelo, con el objeto de declorar zonas superficialmente contaminadas con vertidos de hidrocarburos en los que existan PCB's. El PEG parece funcionar con relativa eficacia sólo a temperaturas elevadas (superficies soleadas) y la técnica, en su conjunto, tiene visos de aplicabilidad si se emplea en combinación con tratamientos biológicos (5).

5.5. Técnicas de *puesta en contacto* (*delivery techniques*).

Una de las limitaciones fundamentales de prácticamente todas las técnicas *in situ* es la dificultad de poner en contacto los agentes de tratamiento (agua, vapor, sustancias químicas, etc...) con los contaminantes que se desea eliminar. El objetivo de las técnicas de *delivery* es facilitar este contacto acortando o mejorando el camino que se ha de recorrer entre los contaminantes y el medio de descontaminación. Las técnicas con mejores perspectivas de aplicación son las siguientes:

5.5.1. Fracturación hidráulica.

Esta técnica ha sido empleada con asiduidad en el campo del petróleo para mejorar la producción de pozos, pero sólo recientemente ha comenzado a utilizarse en recuperación de suelos. Conceptualmente, consiste en, aprovechando fracturas existentes, inyectar un material granulado que permita aumentar los flujos hidráulicos en el subsuelo.

El material granulado (*proppant*) es inyectado junto con un fluido viscoso (generalmente, un gel y agua) que es el encargado de transportar los granos del *proppant* dentro de la fractura. El material granulado mantiene abierta la fractura y el gel se descompone en un producto líquido fluido. Este gel fluidificado es sacado por bombeo de la fractura, que se ha transformado en una vía permeable a través de la cual es posible suministrar los agentes descontaminantes o recuperar los líquidos o vapores empleados en la limpieza del suelo.

5.5.2. *Kerfing*.

Esta técnica consiste en la creación, mediante un chorro de agua a alta presión y un material abrasivo (arena u otros), de una cavidad paralela o perpendicular al eje de un pozo o sondeo ya existente. La cavidad así formada puede ser, entonces, rellenada, bien con un material permeable, para que actúe como canal de recogida; bien con un material impermeable, para que funcione como barrera; o bien con un agente descontaminante, que facilite la tarea de recuperación.

5.5.3. Zanjias de intercepción.

La idea de esta metodología es excavar zanjias profundas a intervalos regulares en la zona de tratamiento, de manera que cada sector pueda ser tratado por separado y que las líneas de flujo de los fluidos en el suelo sean paralelas (a diferencia del caso de un pozo, en que dichas líneas son convergentes en un punto, limitando el área de influencia).

En el caso de que el flujo de agua fuese favorable, puede excavar una trinchera perimetral que rodee completamente la zona de tratamiento, y en la que se deposite un medio de adsorción de contaminantes que sea permeable al agua. De este modo es posible retirar los contaminantes que acompañen al flujo de agua como lixiviados. Existen espumas que realizan esta misión, siendo adecuadas en los casos que la concentración de contaminantes es

demasiado pequeña o cuando el ritmo de evacuación de contaminantes es demasiado lento como para justificar la instalación de una planta de tratamiento de agua. En el momento que se alcanza un determinado nivel de saturación de las espumas, se retiran las mismas y se transportan a un planta de incineración, siendo sustituidas por espuma nueva.

Por último, dentro de este tipo de técnicas, se encuentra en fase de investigación la aplicabilidad de la perforación de pozos radiales a partir de un sondeo central, técnica que ha sufrido importantes mejoras en los últimos tiempos dentro de la industria del petróleo (5).

6. BIBLIOGRAFIA

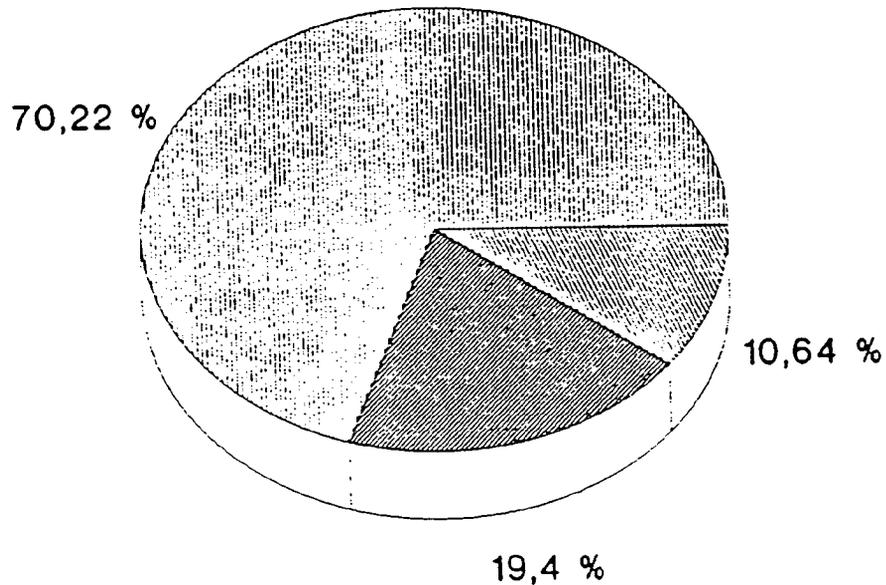
1. VREEKEN, C., VAN EYK, J., LOXHAM, M. y VISSER, W. (1992): "Remedial actions at operating petrochemical sites". *Géotechnique* 42, N° 1, pp. 23-31.
2. HINCHEE, R. E. y OLFENBUTTEL, R. F. (eds.) (1991): "In Situ Bioreclamation". Proceedings from "In Situ and On-Site Bioreclamation: An International Symposium". Ed. Butterworth-Heinemann. pp. 303-320.
3. CARRERA, P. y ROBERTIELLO, A. (1992): "Soil Clean up in Europe - Feasibility and costs". European Conference on Integrated Research for Soil and Sediment Protection and Remediation, EUROSOL (Maastricht, Holanda; 6-12 Sept. 1992). Invited Conference.
4. VIVEEN, B. (1991): "The Decontamination of Grift Park (The Netherlands)". *Environmental Waste Management Magazine*, January 1991. pp. 8-9.
5. HINSEVELD, M. (1991): "Innovative Techniques for Treatment of Contaminated Soils and Sediments". *Environmental Northern Seas Challenges and Business Opportunities*, International conference and Exhibition (Stavenger, Norway; 26-30 Aug. 91). pp. 61-74.
6. KAMSMA, T. P. (1992): "Hand-out to the second part of the EUROSOL-excursion to Budel-Dorplein". Sept. 9th 1992.
7. DONALDSON, S. G., MILLER, G. C. y MILLER, W. W. (1992): "Remediation of Gasoline-Contaminated Soil by Passive Volatilization". *J. Environ. Qual.*, Vol. 21. pp. 94-102.
8. KEMPTON, H. y DAVIS, A. (1992): "Remediation of Solvent-Contaminated Soils by Aeration". *J. Environ. Qual.*, Vol. 21. pp. 121-128.
9. SCHULZ-BERENDT, V. (1992): "Soil Remediation in Practice: Problems and Results". European Conference on Integrated Research for Soil and Sediment Protection and Remediation - EUROSOL (6-12 Sept. 1992, Maastricht, Holanda). Invited Conference.
10. CONTAMINATED SEDIMENT TREATMENT TECHNOLOGY DEMONSTRATION SERIES. FACTSHEET NUM. 2 (1992): "Ecologic Waste Destructor Laboratory Scale Demonstration". Communications Directorate - Ontario Region. Environment Canada.

11. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1989): "Innovative Technology Soil Washing". Publication No. 9200.5-250FS.
12. PRUJIN, M. y GROENENDIJK, E. (1992): "Know-How in Linking Characterization and a Full-Scale Soil Washing Installation". Workshop "Ex situ Soil and Sediment Treatment by physico-chemical, thermal and multiple treatment". EUROSOL Conference, Sept. 6-12, 1992, Maastricht (The Netherlands).
13. SOO CHO, J. (1991): "Forced Air Ventilation for Remediation of Unsaturated Soils Contaminated by VOC". Environmental Protection Agency, EPA/600/2-91/016.
14. PEDERSEN, T. A. y CURTIS, J. T. (1991): "Soil Vapor Extraction Technology. Reference Handbook". Environmental Protection Agency. EPA/540/2-91/003.
15. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1991): "Toxic Treatments 'In situ' Steam/Hot-Air Stripping Technology". EPA/540/A5-90/008.

Figure 3a

ALLOCATIONS OF THE GERMAN FEDERAL GOVERNMENT FOR R&D AND CONTAMINATED SITES REMEDIATION

- 1 remedial actions (\$206.6 million)
- 2 identification, investigation and assesment (\$40 million)
- 3 related aspects (\$15.4 million)



Total amount of R&D costs (\$262 million)

Figura 1: Distribución de los fondos dedicados por el Gobierno Federal Alemán a la investigación y recuperación de suelos contaminados.

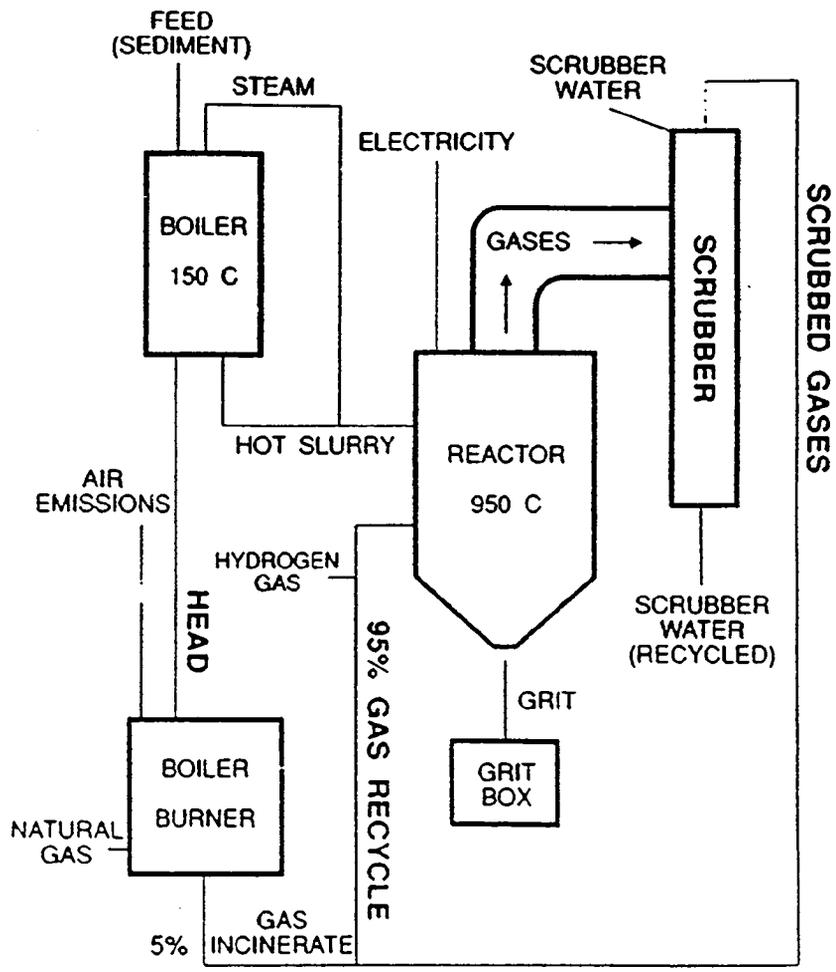


Figura 2: Esquema de incineración de sedimentos contaminados (Ecologic Waste Destructor)

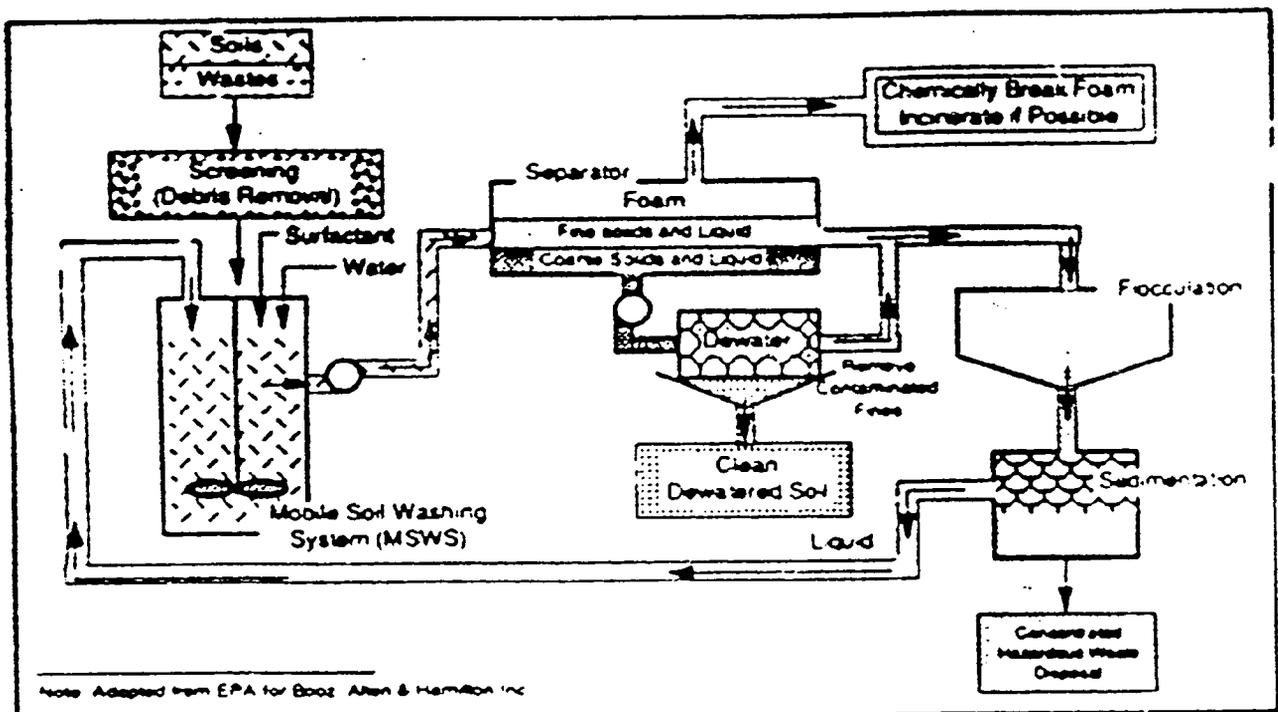


Figura 3: Esquema de planta de lavado de suelos.

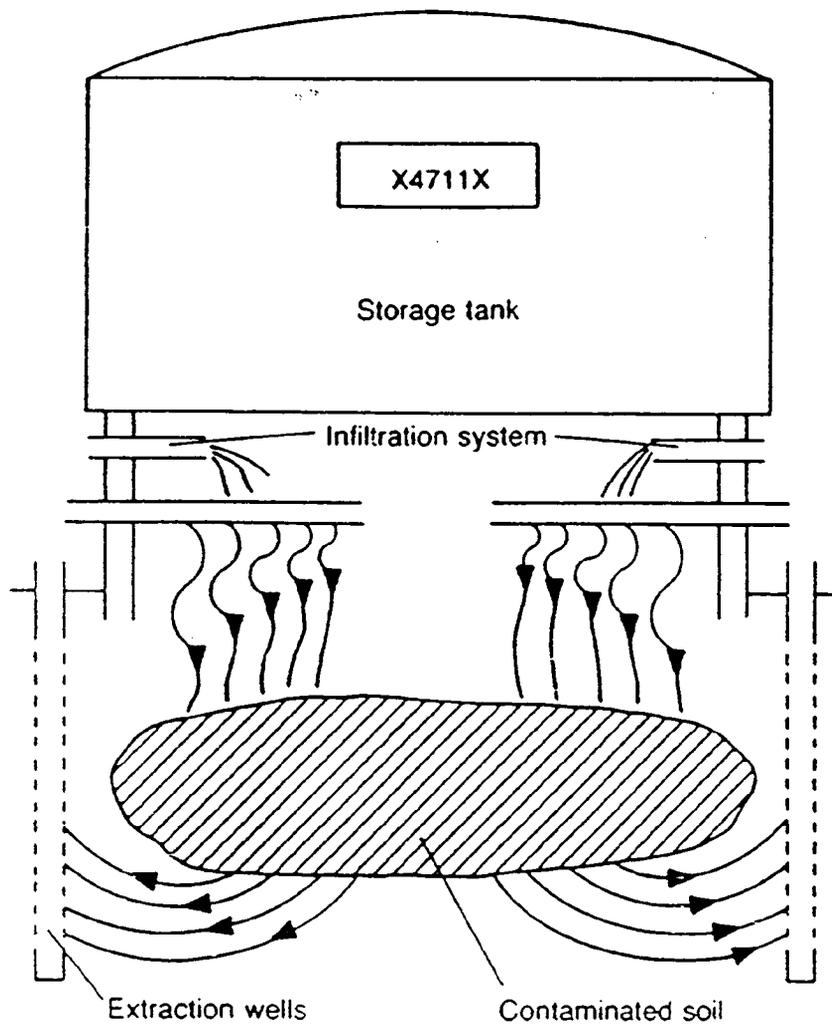


Figura 4: Esquema de lavado con agua in situ.

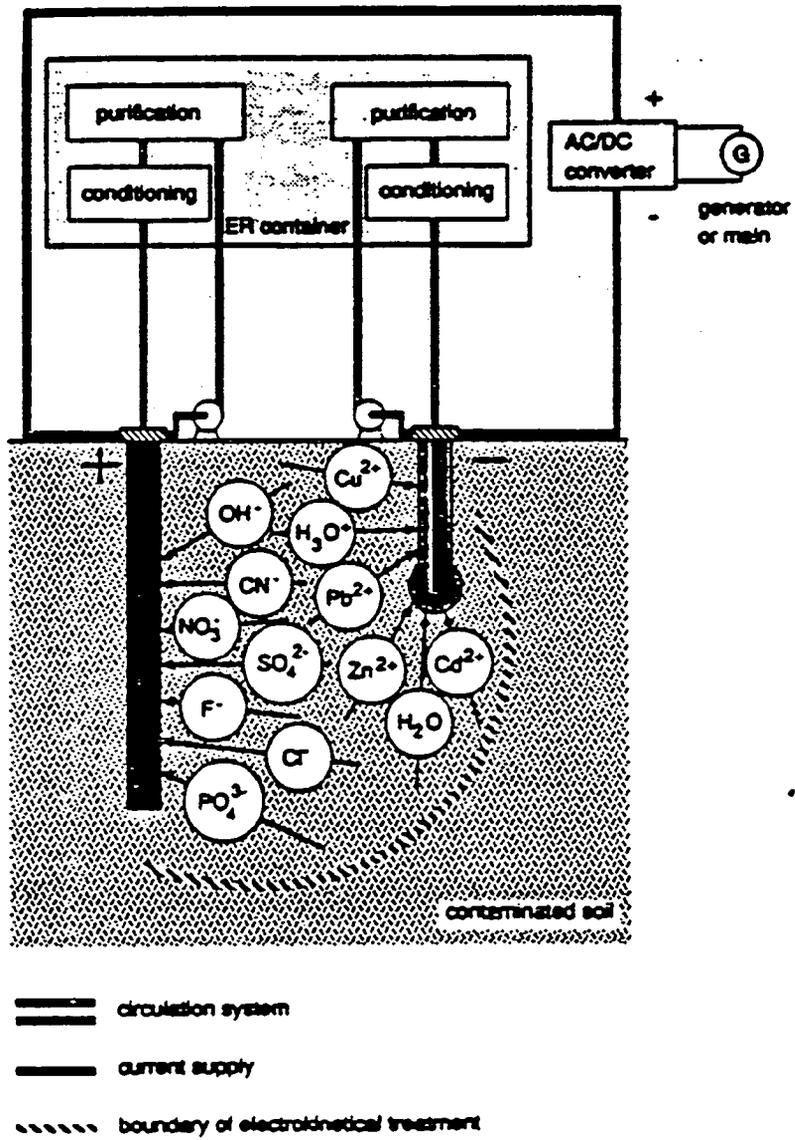


Figura 5: Diagrama de un sistema de electro-recuperación.

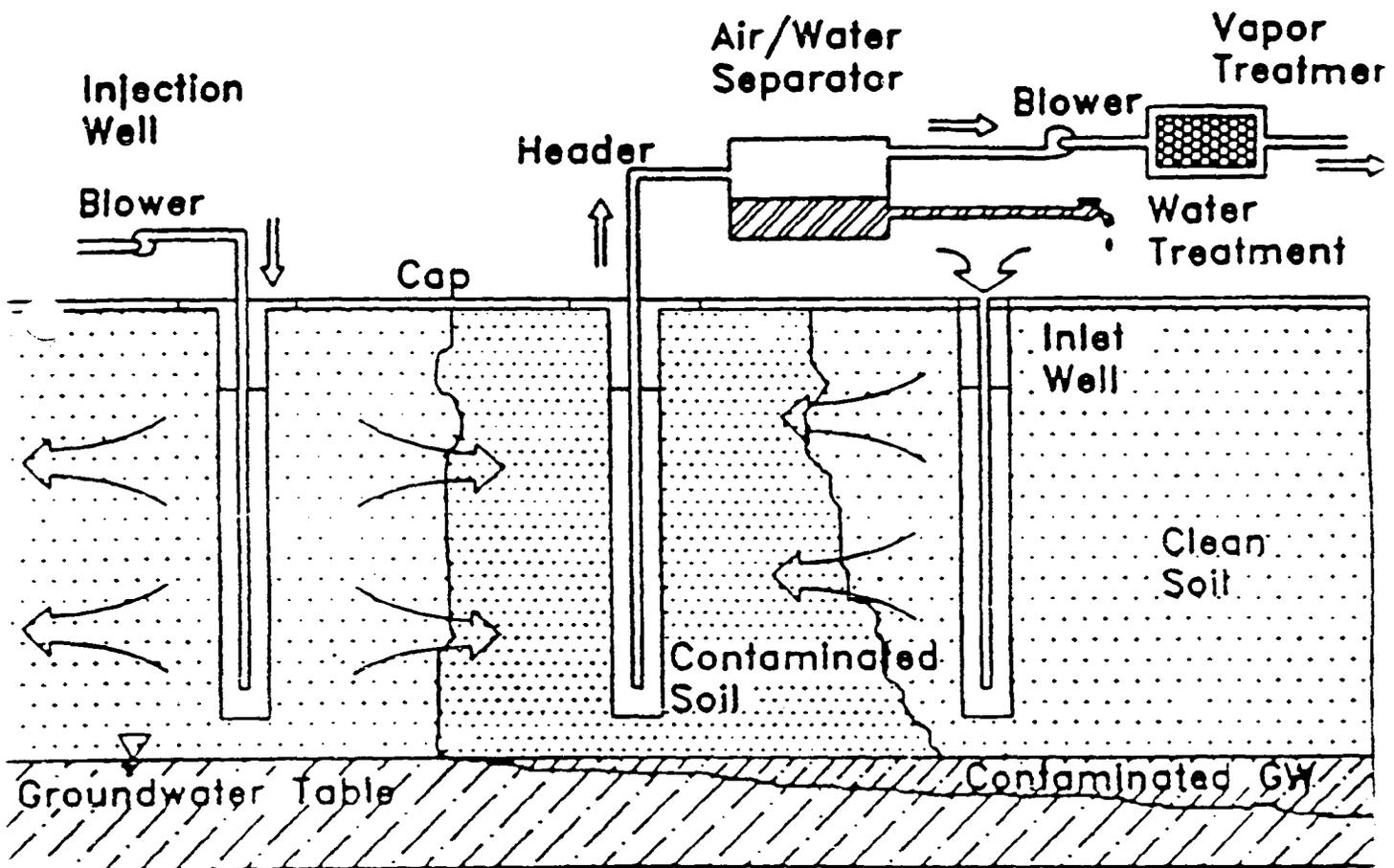


Figura 6: Esquema general del proceso de extracción de vapores in situ.

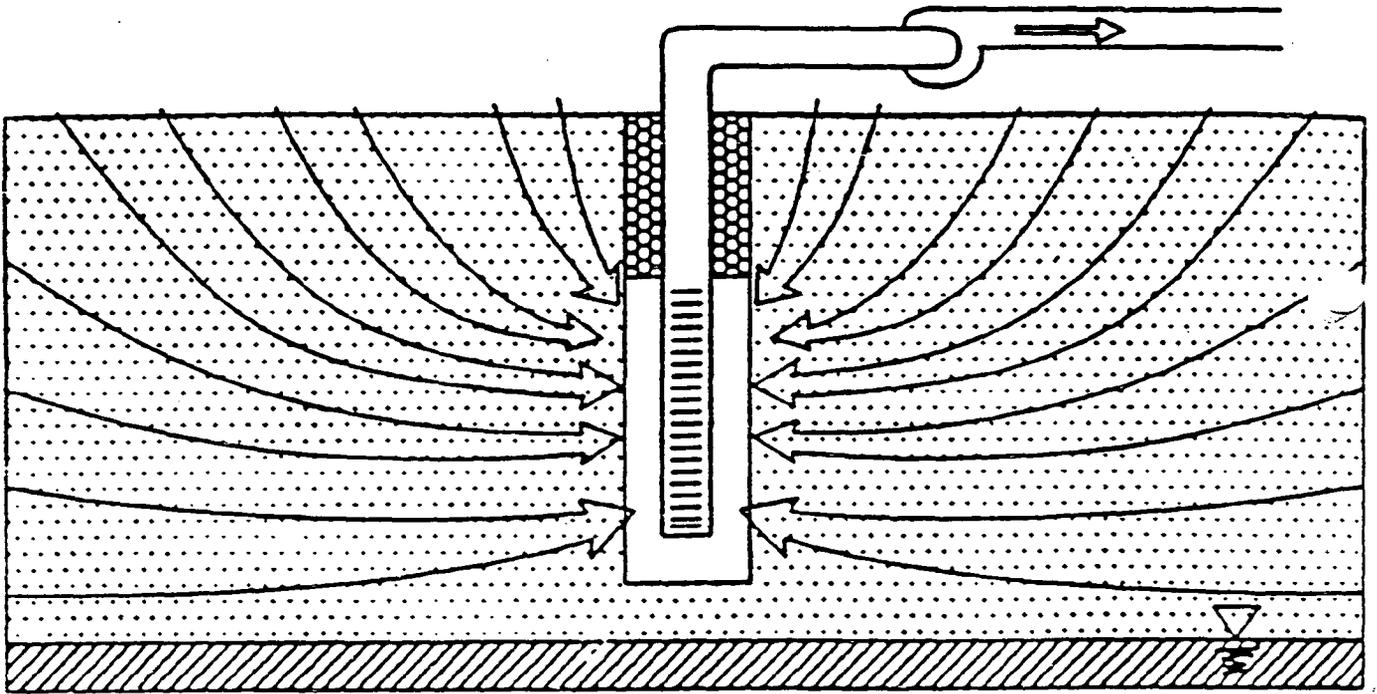


Figura 7: Esquema de flujos de aire hacia el pozo de extracción.

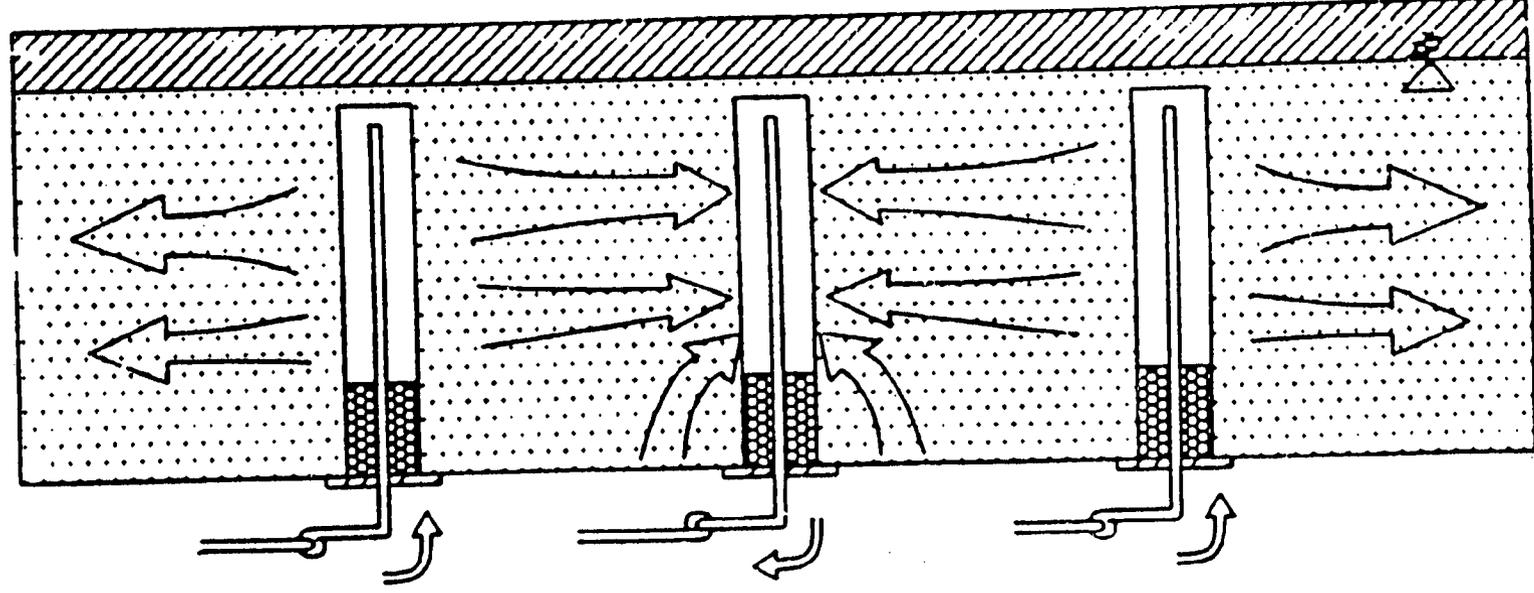


Figura 8: Esquema de flujos de aire con pozo de extracción y pozos de inyección.

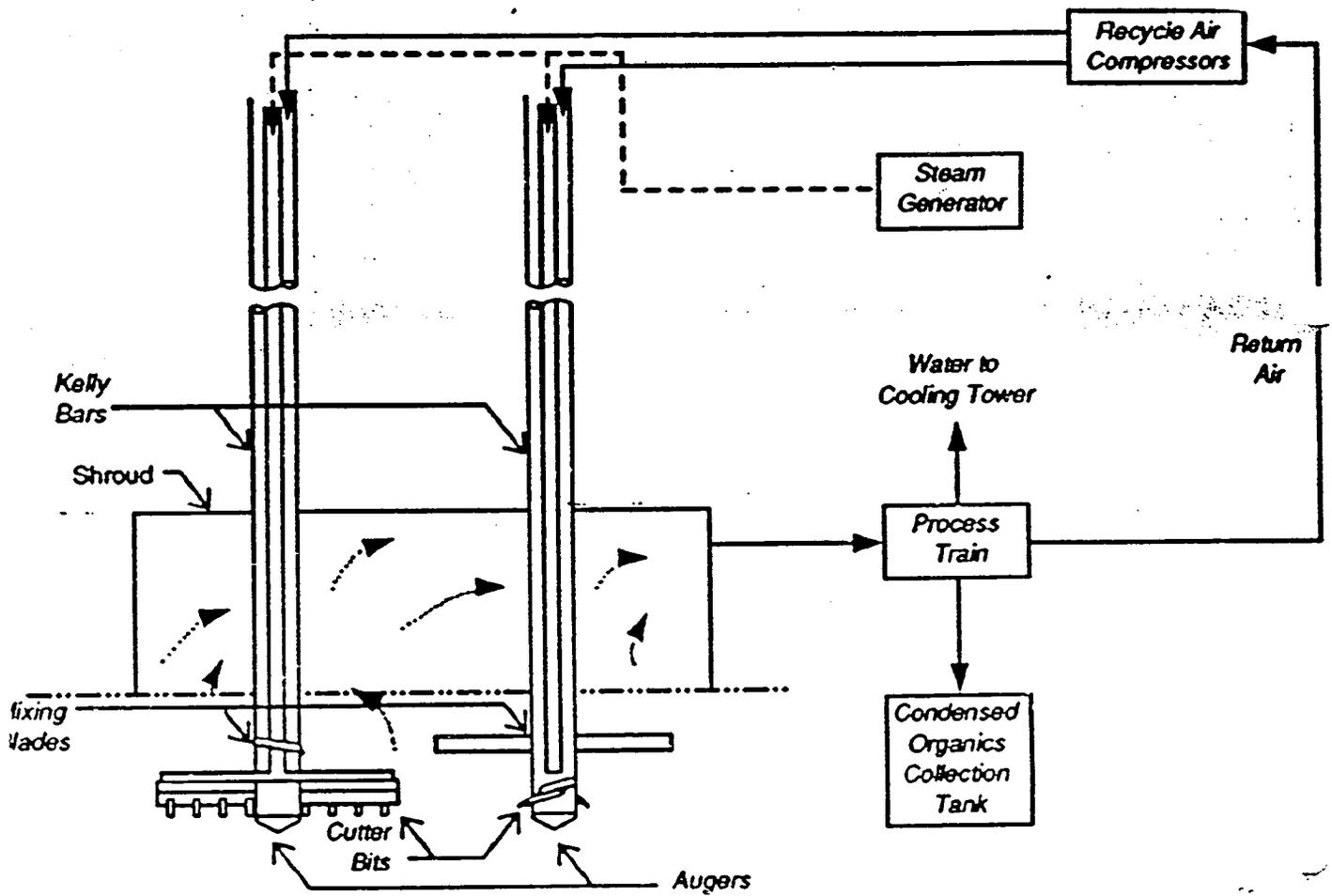


Figura 9: Esquema de la torre de proceso para una instalación de stripping con vapor de agua.

INTRODUCCION A LA MODELIZACION DEL
TRANSPORTE DE SOLUTOS EN MEDIOS
POROSOS NO SATURADOS

F. Javier Elorza Tenreiro
D.M.A.M.I. - E.T.S.I.Minas

Madrid, 24 de Marzo de 1993

INTRODUCCION A LA MODELIZACION DEL TRANSPORTE DE SOLUTOS EN MEDIOS POROSOS NO SATURADOS

Durante muchos años la zona no saturada fue considerada como una parte importantísima pero inextricable del ciclo hidrológico. Los estudios teóricos y experimentales sobre el flujo de agua o el transporte de solutos en esta zona, están motivados fundamentalmente por el intento de gestionar optimamente la zona de las raíces de los suelos agrícolas y por la preocupación sobre la contaminación del suelo o del agua subterránea. Estos estudios han mejorado considerablemente el entendimiento conceptual sobre muchos de los complejos y acoplados procesos, de tipo físico, químico y microbiológico, que tienen lugar en la zona no saturada. Al mismo tiempo estos estudios han generado un gran número de modelos de muy diferente base conceptual y grado de sofisticación, y que naturalmente están fuertemente influidos por el ambiente, formación y preocupaciones de sus desarrolladores.

Las distintas posibilidades de aproximación para la modelización de la percolación del agua en el suelo fueron revisadas por Addiscott et al.. En su revisión se hace una diferenciación básica entre modelos determinísticos, los cuales asumen que el sistema se comporta de forma que la ocurrencia de un conjunto determinado de sucesos implica una única y predecible salida, y los modelos estocásticos, que presuponen que la salida será siempre incierta y están estructurados para evaluar dicha incertidumbre.

Una segunda clasificación fundamental es la que lo hace en modelos mecanicistas y modelos funcionales. Los primeros implican un modelo que tiene en cuenta los mecanismos fundamentales de los procesos presentes, descritos en su forma más actual y completa (p.e. la ley de Darcy para describir el flujo del agua, la combinación de los mecanismos de convección y difusión-dispersión para el transporte de solutos, etc). Mientras que los segundos serán modelos que incorporarán tratamientos simplificados del soluto y del agua, y no estarán muy fundamentados. Sin embargo su utilización requerirá muchos menos datos y menor experiencia en modelización que los mecanicistas.

Adicionalmente, puede ser necesario distinguir entre modelos que

son herramientas de investigación, desarrollados para contrastar hipótesis o para tratar de entender ciertos procesos físico-químicos, y aquellos otros cuyo objetivo es el servir como guía para la gestión del suelo y sus recursos hidrológicos.

En esta brevisima introducción a la modelización del transporte de solutos en la zona no saturada se presentan solo las bases fundamentales de las diferentes aproximaciones al problema, dejando para su consulta bibliográfica la mayor parte de los desarrollos y conceptos. Hay también que señalar que en la descripción que se hace por simplicidad se supone el transporte de un solo soluto completamente miscible en el agua, aunque hay modelos que permiten simular el transporte de varias sustancias no miscibles.

MODELOS MECANICISTAS DETERMINISTAS

Tradicionalmente los procesos de transferencia vertical (monodimensional) en la zona no saturada en régimen isoterma se describen a escala macroscópica mediante un sistema de dos ecuaciones acopladas:

Ecuación del flujo (basada en la ley de Darcy):

$$c(h) \frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\partial [k(h) \left(\frac{\partial h}{\partial z} - 1 \right)]}{\partial z} + a(z,t)$$

Ecuación del transporte (basada en la ley de Fick):

$$\frac{\partial(\rho S)}{\partial t} + \frac{\partial(\theta c)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\theta D_s \frac{\partial c}{\partial z} \right) - \frac{\partial}{\partial z} (J_w c) + \Sigma \varnothing_j$$

(a) (b) (c) (d) (e)

En la tabla 1 se resumen las principales ecuaciones en las que están basadas la mayor parte de los modelos deterministas y mecanicistas tanto para flujo transitorio como estacionario, y para solutos inertes o reactivos sujetos o no a transformaciones.

En todas estas ecuaciones:

h: Altura de presión del agua (negativa en la zona no saturada).

c(h): Pendiente de la curva de retención de agua del suelo.

Table 1 : Basic equations of the deterministic and mechanistic models.

<u>Flux equations</u>	
<u>Water</u> (J_W)	<u>Solute</u> (J_S)
$J_W = -K(h) \left(\frac{\partial h}{\partial z} - 1 \right)$ /Ia/	$J_S = -\theta D_S \frac{\partial C}{\partial z} + J_W C$ /II/
or	
$J_W = -D(\theta) \frac{\partial \theta}{\partial z} + K(\theta)$ /Ib/	
<u>Transient Transport Equations</u>	
Richards :	
$C(h) \cdot \frac{\partial h}{\partial t} = -\frac{\partial J_W}{\partial z} + A(z, t)$ /IIIa/	$\frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{\partial J_S}{\partial z} + \tau \sigma_j$ /IVa/
or	
	$T = \rho S + \theta C$ /IVb/
	<u>S and C are linked through submodels inert solute ; no transformation.</u>
Fokker-Planck :	
$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -\frac{\partial J_W}{\partial z} + A(z, t)$ /IIIb/	$\frac{\partial (\theta C)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\theta D_S \frac{\partial C}{\partial z} \right) - \frac{\partial}{\partial z} (J_W C)$ /V/
<u>Steady Water Flow Conditions</u>	
$J_W = \text{Const.} ; \theta = \text{Const.}$ <u>VIII</u>	$\frac{\rho}{\theta} \cdot \frac{\partial S}{\partial t} + \frac{\partial C}{\partial t} = D_S \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{1}{\theta} \tau \sigma_j$ /VI/
	<u>Inert solute, no transformation</u>
	$\frac{\partial C}{\partial t} = D_S \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial z}$ /VII/

$\theta(h)$: Contenido volumetrico de agua.
 $k(h)$: Conductividad hidraulica del suelo.
 $D(\theta)$: Difusividad capilar.
 J_w : Velocidad de Darcy del agua.
 $a(z,t)$: Fuentes o sumideros de agua (incluidas las raices).
 z : Profundidad.
 c : Concentracion del soluto en el agua.
 S : Concentracion del soluto en la fase solida del suelo.
 ρ : Densidad del suelo.
 J_s : Velocidad del flujo de soluto.
 $D_s(\theta)$: Coeficiente de dispersion macroscopico.
 V : Velocidad de poro del agua.
 ϕ_j : Ratio de aporte o extracion del soluto.

En la ecuacion del transporte, los terminos (a) y (b) describen los cambios en las concentraciones de soluto absorbido y disuelto, respectivamente, (c) evalua la dispersion hidrodinamica, (d) la conveccion del soluto y (e) incluye las reacciones quimicas (tales como las de precipitacion/disolucion, complexacion, decaimiento radiactivo, etc...). Una descripcion breve pero clara sobre los distintos tipos de modelos de absorcion utilizados en los modelos de transporte puede verse en Vachaud et al.

La manera de resolver el sistema de ecuaciones arriba planteado dependera de las condiciones iniciales y de contorno del problema, asi como del tipo de procesos considerados (lineales o no lineales). Pudiendose encontrar en la bibliografia todo tipo de aproximaciones: soluciones analiticas, cuasi-analiticas y numericas (mediante diferencias finitas, elementos finitos, metodos de particulas, etc...). Una revision de estas aproximaciones puede verse en Nielsen et al.

Aunque los modelos de este tipo son, y seguiran siendolo con toda probabilidad por muchos años, herramientas indispensables para la investigacion, hay que mencionar algunas dificultades en su uso, fundamentalmente asociadas a la dificultad de medir en el campo los parametros involucrados y al caracter determinista con que este tipo de modelos los considera.

MODELOS FUNCIONALES DETERMINISTAS

De este tipo de modelos hay dos subtipos (Addiscot et al.):

Modelos de aproximacion continua :En ellos se considera un suelo

homogeneo e isotropo. Una de las maneras mas faciles de simplificar la teoria que gobierna el movimiento de solutos es ignorar los efectos de la difusion y dispersion. Asi por ejemplo, si en la ecuacion /V/ de la tabla 1 se elimina la dispersion se reducira a la siguiente ecuacion :

$$\theta \frac{\partial c}{\partial t} = - J_w \frac{\partial c}{\partial z}$$

que representa un flujo tipo piston. En este caso el problema matematico planteado se simplifica considerablemente, pudiendo resolverse mediante tecnicas analitica so cuasi analiticas. Por ejemplo, la posicion del pico de concentraciones estara definida por:

$$\frac{dc}{dz_\alpha} = \frac{\partial c}{\partial z} + \frac{\partial c}{\partial t} \cdot \frac{dt}{dz_\alpha} = 0$$

y podra calcularse mediante la expresion :

$$\alpha = \frac{Q}{\theta_{FC}}$$

donde Q es el volumen de solucion que se desplaza y θ_{FC} es la capacidad de campo del suelo.

Modelos de aproximacion en capas : En esta aproximacion el suelo se supone dividido en capas o celdas, en y entre las cuales se consideraran simultaneamente procesos quimicos, fisicos y biologicos. Consideraciones de conservacion de masa de soluto y de agua permitiran establecer sistemas de ecuaciones algebraicos, normalmente faciles de resolver.

Los modelos de este apartado, ademas de ser matematicamente simples, tienen la ventaja de requerir relativamente pocos parametros, la mayor parte de ellos obtenibles mediante procedimientos directos. Por todo ello su aplicacion a casos reales es muy frecuente.

MODELOS ESTOCASTICOS

Hace ya muchos años que se sabe que las propiedades fisico-quimicas locales del suelo pueden exhibir fluctuaciones espaciales muy pronunciadas. La naturaleza de esta variabilidad y el problema de muestreo asociado es un tema de trabajo para muchos cientificos actualmente. Una revision del estado actual puede verse en Peck et al.

Esta situación ha llevado a considerar a los fenómenos de transporte de masa como procesos intrínsecamente erráticos y por lo tanto susceptibles de ser caracterizados cuantitativamente con modelos estocásticos. Estos modelos pueden ser categorizados a grosso modo en dos tipos:

1) Modelos de tipo mecanicista en los que las propiedades hidrodinámicas del suelo varían espacialmente de acuerdo con alguna distribución estadística fija. (Mantoglou et al.)

2) Modelos en los que la variabilidad de los movimientos del soluto y del agua se introduce directamente mediante funciones de transferencia basadas en aproximaciones funcionales. (Jury et al.)

CONCLUSIONES

La modelización del transporte de solutos en la zona no saturada es un tema de máxima actualidad científica y en pleno crecimiento. Los recientes estudios han permitido resolver problemas simples y descubrir muchos otros, en algunos de los cuales ya se está actualmente trabajando: modelización de la biodegradación, transporte de solutos en suelos con estructuras fractales, transporte de iones multi interactivos..... Todo ello sin embargo habrá que chequearlo intensivamente con resultados obtenidos en estudios de campo, por lo que resulta evidente la necesidad de reforzar la cooperación interdisciplinaria de los científicos relacionados.

- Engesgaard, P., and T.H. Christensen. 1988. A review of chemical solute transport models. Submitted to J. of Cont. Hydrol.
- Frissel, M.J., and P. Poelstra. 1967. Chromatic transport through soils. II - Column experiments with Sr- and Ca- isotopes. Plant and Soil 27:20-32.
- Gaudet, J.P., H. Jegat, G. Vachaud, and P.J. Wierenga. 1977. Solute transfer with exchange between mobile and stagnant water, through unsaturated sand. Soil Sci. Soc. Am. J. 41:665-671.
- Haverkamp, R., J.Y. Parlange, L. Rendon, and M. Kutilek. 1988. Infiltration under ponded conditions. Infiltration equations tested for parameter time-dependence and predictive use. (Accepted for publication in Soil Sci.).
- Jensen, J.R. 1984. Potassium dynamics in soil during steady flow. Soil Sci. 138:285-293.
- Jury, W.A. 1982. Simulation of solute transport using a transfer function model. Water Resour. Res. 18:363-368.
- Jury, W.A., and L.H. Stolzy. 1982. A field test of the transfer function model for predicting solute transport. Water Resour. Res. 18:369-375.
- Jury, W.A., G. Sposito, and R.E. White. 1986. A transfer function model of solute transport through soil. I - Fundamental concepts. Water Resour. Res. 22:243-247.
- Knight, J.H. 1983. Infiltration equations from exact and approximate solutions of Richards' equation. Advances in Infiltration. ASAE Publ. 11-83:24-33.
- Lapidus, L., and N.R. Amundson. 1952. Mathematics of absorption in beds. 6 - The effects of longitudinal diffusion in ion exchange and chromatographic columns. J. Phys. Chem. 56:984-988.
- Laudelout, H., J.E. Duffey, and T.H. Sheta. 1979. Ionic equilibria in semi-arid soils. 14th Coll. of the Int. Potash. Inst. on "Soils in mediterranean type climates and their potential yield". Sevilla, Spain 99-114.
- McBratney, A.B., and R. Webster. 1983. How many observations are needed for regional estimation of soil properties? Soil Sci. 135:177-183.
- Mantoglou, A., and L.W. Gelhar. 1987. Stochastic modeling of large-scale transient unsaturated flow systems. Water Resour. Res. 23:37-67.
- Nielsen, D.R., and J.W. Biggar. 1961. Miscible displacement in soils. 1 - Experimental information. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 25:1-5.
- Nielsen, D.R., M.Th. Van Genuchten, and J.W. Biggar. 1986. Water flow and solute transport processes in the unsaturated zone. Water Resour. Res. 22:89S-108S.
- Nkedi-Kizza, P., J.W. Biggar, M.Th. Van Genuchten, P.J. Wierenga, H.M. Selim, J.M. Davidson, and D.R. Nielsen. 1983. Modeling tritium and chloride ³⁶ transport through an aggregated oxisol. Water Resour. Res. 19:691-700.
- Nkedi-Kizza, P., J.W. Biggar, M.Th. Van Genuchten, P.J. Wierenga, J.M. Davidson, and D.R. Nielsen. 1984. On the equivalence of two conceptual models for describing ion-exchange during transport through an aggregated oxisol. Water Resour. Res. 20:1123-1130.
- Pandey, R.N., and S.K. Gupta. 1978. Equations to predict leaching of soluble salts in saline soils. J. of Agric. Sci. Cambridge 91:131-134.
- Passouria, J.B. 1971. Hydrodynamic dispersion in aggregated media. Soil Sci. 11:339-344.

- Peck, A. 1983. Field variability of soil physical properties. *Adv. Irrig.* 2:189-221.
- Philip, J.R., 1968. Diffusion, dead-end pores and linearized absorption in aggregated media. *Austr. J. Soil Res.* 6:21-30.
- Raats, P.A.C. 1978. Convective transport of solutes by steady flows. I - General theory. *Agric. Water Manag.* 1:201-218.
- Reiniger, P., and G.H. Bolt. 1972. Theory of chromatography and its application to cation exchange in soils. *Neth. J. Agric. Sci.* 20:301-313.
- Richter, J., H.C. Scharpf, and J. Wehrmann. 1978. Simulation der winterlichen nitratverlagerung un böden. *Plant Soil* 49:381-393.
- Richter, J., A. Nuske, M. Böhmer, and J. Wehrmann. 1980. Simulation of nitrogen mineralization and transport in Loess-Parabrownearthes : Plots experiments. *Plant Soil* 54:329-337.
- Rose, C.W., F.W. Chichester, J.R. Williams, and J.T. Ritchie. 1982. Application of an approximate analytic method of computing solute profiles with dispersion in soils. *J. of Environ. Quality* 11:151-155.
- Sardin, M., R. Krebs, and D. Schweich. 1986. Transient mass-transport in the presence of non linear physico-chemical interaction law progressive modeling and appropriate experimental procedures. *Geoderma* 38:115-130.
- Scotter, D.R. 1978. Preferential solute movement through larger soil voids. I - Some computations using simple theory. *Austr. J. of Soil Res.* 16:257-267.
- Seligman, N.G., and H. Van Keulen. 1981. PAPRAN. A simulation model of annual pasture production limited by rainfall and nitrogen. In Frissel M.J. and Veen J.A. Eds. *Simulation of nitrogen behaviour of soil-plant systems*, 192-221. Wageningen PUDOC.
- Sharma, M.L., and R.J. Luxmoore. 1979. Soil spatial variability and its consequences on simulated water balance. *Water Resour. Res.* 15:1567-1573.
- De Smedt, F., and P.J. Wierenga. 1978. Approximate analytical solution for the solute flow during infiltration and redistribution. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42:407-412.
- De Smedt, F., and P.J. Wierenga. 1984. Solute transport through columns of glass beads. *Water Resour. Res.* 20:225-232.
- Smiles, D.E., K.M. Perroux, S.J. Zegelin, and P.A.C. Raats. 1981. Hydrodynamic dispersion during constant rate absorption of water by soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 45:453-458.
- Smith, R.E., and J.Y. Parlange. 1978. A parameter efficient hydrologic infiltration model. *Water Resour. Res.* 14:533-538.
- Sposito, G., W.A. Jury, and V.K. Gupta. 1986. Fundamental problems in the stochastic convection-dispersion model of solute transport in aquifers and field soils. *Water Resour. Res.* 22:77-88.
- Sposito, G., R.E. White, P.R. Darrah, and W.A. Jury. 1986. A transfer function model of solute transport through soil. 3 - The convection-dispersion equation. *Water Resour. Res.* 22:255-262.
- Tanji, K.K., L.D. Doneen, G.V. Ferry, and R.S. Ayers. 1972. Computer simulation analysis on reclamation of salt-affected soils in San Joaquin Valley-California. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 36:127-133.
- Terkeltroub, R.W., and K.L. Babcock. 1971. A simple method for predicting salt movement through soil. *Soil Sci.* 111:182-187.

Valocchi, A.J., R.L. Street, and P.V. Roberts. 1981. Transport of ion-exchanging solutes in groundwater : chromatographic theory and field simulation. *Water Resour. Res.* 17:1517-1527.

Valocchi, A.J. 1985. Validity of the local equilibrium assumption for modeling sorbing solute transport through homogeneous soils. *Water Resour. Res.* 21:808-820.

Van Eijkeren, J.C.H., and P.G. Loch. 1984. Transport of cationic solutes in sorbing porous media. *Water Resour. Res.* 20:714-718.

Van Genuchten, M.Th., J.M. Davidson, and P.J. Wierenga. 1974. An evaluation of kinetic and equilibrium equations for the prediction of pesticide movement in porous media. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 38:29-35.

Van Genuchten, M.Th., and P.J. Wierenga. 1976. Mass transfer studies in sorbing porous media. I - Analytical solutions. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 38:29-35.

Van Genuchten, M.Th., and P.J. Wierenga. 1977. Mass transfer studies in sorbing porous media. III - Experimental evaluation with 2,4,5 T. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 41:278-285.

Van Genuchten, M.Th., and W.J. Alves. 1982. Analytical solutions of the one-dimensional convective-dispersive solute transport equation. *Tech. Bull.* 1661. Dept. of Agric. Washington D.C., 151 p.

Van Hoorn, J.W. 1981. Salt movement leaching efficiency and leaching requirement. *Agr. Water Manag.* 4:409-428.

Van Der Molen, W.H. 1956. Desalinization of saline soils as a column process. *Soil Sci.* 81:19-27.

Van Veen, J.A., and M.J. Frissel. 1981. Simulation model of the behaviour of N in soil : PUDOC : 126-144.

Vauclin, M., R. Haverkamp, and G. Vachaud. 1979. Résolution numérique d'une équation de diffusion non linéaire. *Presses Universitaires de Grenoble*, 183 p.

Vauclin, M. 1983. Méthodes d'études de la variabilité spatiale des propriétés d'un sol. In : Variabilité spatiale des processus de transferts dans les sols. Ed. Les Colloques de l'INRA n° 15:9-43.

Vauclin, M., J. Imbernon, G. Vachaud, and C. Dancette. 1983. Description expérimentale et modélisation stochastique des transferts par mise en facteur d'échelle des propriétés hydrodynamiques des sols. *Proc. IAEA*:103-124.

Villiermaux, J., and W.P.M. Van Swaay. 1969. Modèle représentatif de la distribution des temps de séjour dans un réacteur semi-infini à dispersion axiale avec zones stagnantes. *Chem. Eng. Sci.* 24:1007-1011.

Villiermaux, J. 1981. The chromatographic reactor. in *Percolation Processes : theory and applications*. Ed. Sijthoff and Noordhoff-Maryland.

Wagenet, R.J., and B.K. Rao. 1983. Description of nitrogen movement in the presence of spatially-variable soil hydraulic properties. *Agric. Water Manag.* 6:227-242.

Warrick, A.W., G.J. Mullen, and D.R. Nielsen. 1977. Predictions of the soil water flux based upon field measured soil water properties. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 41:14-19.

Warrick, A.W., and A. Amoozegar-Fard. 1979. Infiltration and drainage calculations using spatially scaled hydraulic properties. *Water Resour. Res.* 15:1116-1120.