



Niveles de fondo de elementos traza en suelos: métodos de determinación

Apellidos, nombre	Martínez Guijarro M ^a Remedios (mmarting@hma.upv.es)
Departamento	Departamento de Ingeniería Hidráulica y Medio Ambiente
Centro	Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Caminos Canales y Puertos Universitat Politècnica de València

1 Resumen de las ideas clave

La contaminación del suelo se ha producido desde la antigüedad y afecta a aquellas zonas que han desarrollado actividades, de extracción y concentración de minerales, actividades industriales, así como actividades agrícolas y ganaderas en las que el empleo de productos fitosanitarios y los residuos generados aceleran este proceso de degradación [1].

La actividad humana ha producido en el medio ambiente un incremento global de los llamados *elementos traza*. Estos elementos están presentes en relativamente bajas concentraciones ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) en la corteza de la Tierra, suelos y plantas. Muchos de ellos son esenciales para el crecimiento y desarrollo de plantas, animales y seres humanos (zinc, cobre, cromo, ..., etc.), aunque también pueden ser tóxicos si se superan ciertos umbrales [2]. La razón de la atención que reciben los *elementos traza* radica en su enorme impacto medioambiental. Son elementos que pueden acumularse y no son biodegradables. Su incremento debido a la acción del hombre es cada vez más frecuente, dando lugar a procesos de contaminación del suelo y a otros problemas ambientales derivados de su toxicidad potencial [1].

Determinar las concentraciones de los elementos traza es necesaria en la evaluación de la contaminación de un suelo y, así poder adoptar los criterios adecuados en las labores de limpieza y remediación [1,3]. Para declarar que un suelo está contaminado es preciso conocer previamente los niveles de elementos traza presentes de forma natural sin aportes antropogénicos. Esto se consigue mediante la determinación de los *Niveles de fondo* utilizando métodos geoquímicos o métodos estadísticos.

2 Objetivos

Una vez que el alumno se lea con detenimiento este documento, será capaz de:

- Nombrar de forma general las fuentes naturales y las actividades antropogénicas que determinan las concentraciones de elementos traza de un suelo.
- Definir los términos de "*Background*" Geoquímico o Natural, Nivel de Fondo o Base y Límite Superior de las Concentraciones de Fondo, de los elementos traza de un suelo.
- Reconocer los métodos para determinar los *Niveles de Fondo* de elementos traza de un suelo.

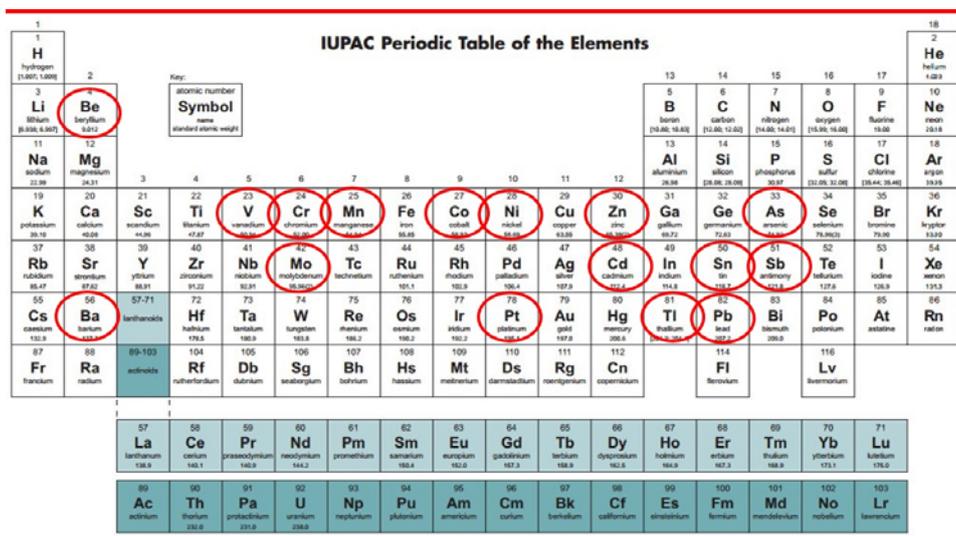
3 Introducción

El suelo se forma por la interacción de los sistemas atmósfera, hidrosfera y biosfera sobre la superficie de la geosfera. Ocupa la interfase entre la geosfera y los demás sistemas, en la llamada Zona Crítica [4, 5], la parte más dinámica de la superficie de la Tierra. La meteorización química y mecánica de las rocas y la influencia de ciertos procesos microbiológicos producen el suelo. La meteorización está controlada esencialmente por la energía solar, que regula el ciclo del agua y alimenta los sistemas vivos y por circunstancias locales favorables (como la topografía) y propiedades intrínsecas de las rocas (permeabilidad, alterabilidad). Después de un largo periodo de meteorización, y bajo condiciones climáticas estables, el suelo puede alcanzar su equilibrio [2].

El suelo constituye un sistema complejo y heterogéneo compuesto por la mezcla de diversos materiales sólidos, líquidos y gaseosos que forman las tres fases diferentes que lo integran: la **fase sólida**, constituida por una parte mineral de partículas con formas, tamaños y composición química muy variada y una parte orgánica, que abarca desde organismos vivos hasta materiales orgánicos en distintas etapas de descomposición; la **fase líquida**, que consiste en agua que rellena parte de los huecos entre las partículas sólidas y que lleva disueltos distintos elementos químicos, según la composición del suelo; la **fase gaseosa**, está integrada por el aire, que se difunde en el suelo desde la atmósfera, a través de los espacios entre las partículas y los gases producidos en el propio suelo, por lo que la composición y volumen son variables [6].

El suelo es un recurso natural muy importante para el desarrollo sostenible. El estudio de su calidad, normalmente se focaliza en relación a su posible contaminación. Concretamente, sobre la determinación de la concentración natural base de los contaminantes y sus potenciales efectos adversos [7]. Según la definición que aparece en RD 9/2005 [8], un suelo contaminado es aquel cuyas características han sido alteradas negativamente por la presencia de componentes químicos de carácter peligroso de origen humano, en concentración tal que comporte un riesgo inaceptable para la salud humana o el medio ambiente.

Entendemos por elementos traza aquellos elementos, que se encuentran en bajas concentraciones ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), siendo en algunos casos elementos esenciales para diversos sistemas biológicos y que pasan a ser tóxicos a partir de determinado umbral de concentración. Dentro de la denominación de elementos traza se engloba a metales y no metales [1, 2] como Antimonio, Arsénico, Bario, Berilio, Cadmio, Cobalto, Cobre, Cromo, Estaño, Manganeso, Mercurio, Molibdeno, Níquel, Plata, Plomo, Selenio, Talio, Vanadio, Zinc, (Figura 1). Estos elementos están presentes de forma natural ya que forman parte de la corteza terrestre y, debido a actuaciones antropogénicas han incrementado su concentración llegando en algunos casos a niveles tóxicos.



The figure shows the IUPAC Periodic Table of the Elements. A key indicates that the atomic number and symbol are provided for each element. Several elements are circled in red, indicating they are trace elements: Be (4), V (23), Cr (24), Mn (25), Co (27), Ni (28), Zn (30), As (33), Se (34), Ba (56), Mo (42), Cd (48), In (49), Sn (50), Sb (51), Te (52), Pt (78), Au (79), Hg (80), Ti (22), Pb (82), Bi (83), and Po (84).

Figura 1: Elementos traza en suelos

¿En qué fases del suelo se encuentran asociados los elementos traza?...

Los elementos traza en el suelo se pueden hallar en las siguientes formas:



[9] Rulkens et al., 1995

La presencia de elementos traza en los suelos es debida a fuentes naturales y antropogénicas (Figura 2):

- **Fuentes naturales:** como las **rocas** (magmáticas, sedimentarias, metamórficas) que son meteorizadas mediante procesos físicos y químicos; **volcanes** que además de magma emiten gases tóxicos; **emisiones aéreas** de incendios forestales; **partículas de polvo** transportadas por el viento; **aerosoles marinos**; ...
- **Fuentes antropogénicas:** como la **producción industrial** (fundiciones y metalúrgicas, producción energía, curtidos, cerámicas, producción de baterías, pigmentos para plásticos, etc.); **agricultura y ganadería intensiva** (fertilizantes, pesticidas, fungicidas, etc.); **minería**;

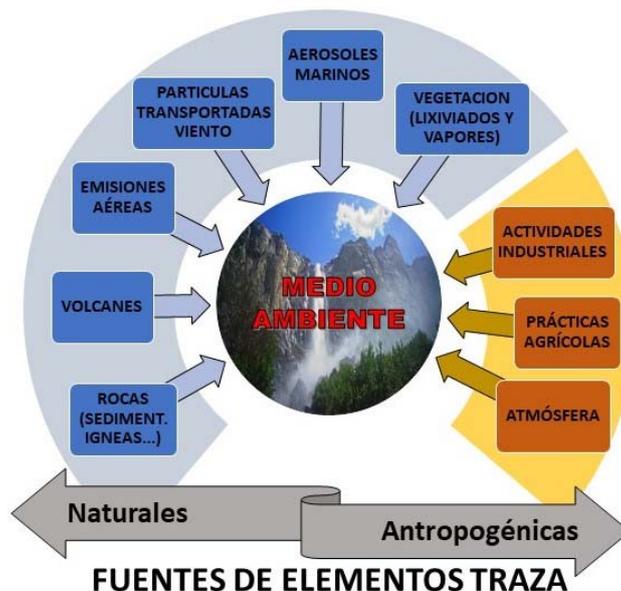


Figura 2: Fuentes naturales y antropogénicas que emiten elementos traza al medio ambiente

La evaluación y control de los suelos contaminados por estos elementos requiere disponer de datos de los contaminantes, a fin de salvaguardar la calidad humana, animal y ambiental. En este sentido, las concentraciones de elementos traza en suelos deben ser incluidas en cualquier evaluación de la calidad ambiental del suelo, ya que un déficit o exceso de los mismos puede afectar el crecimiento vegetal y animal y/o la salud humana [7, 10, 11]. Además, es necesario conocer si las concentraciones de los elementos traza en un área son de origen natural o antropogénico, ya que esto condiciona las actuaciones para eliminar o minimizar los efectos de estos elementos sobre el medio.



El saturnismo es una enfermedad producida por el plomo y, era una enfermedad frecuente en el gremio de los pintores, ¿sabrías explicar por qué?

4 Desarrollo

En este apartado se muestran las definiciones de los términos “Background” Geoquímico y Natural, Nivel de Fondo y Valor Umbral y, se describen los métodos para determinar los Valores de Fondo de los elementos traza.

4.1 “Background” Geoquímico y Natural, Nivel de Fondo, Valor Umbral: definiciones

El término “background” fue introducido en geoquímica para diferenciar entre concentraciones de un elemento en la matriz de la roca desprovista de enriquecimientos, de las que se presentaban en las partes de esta con anomalías positivas. Así pues, el término **background geoquímico** de un elemento es empleado como, equivalente a ausencia de anomalías y no necesariamente equivalente a bajas concentraciones del elemento en cuestión [12]. Posteriormente el término **background geoquímico** fue adaptado al medioambiente para diferenciar entre concentraciones naturales y antropogénicas [13, 14]. Por tanto, se puede definir **background natural** como concentración natural de un elemento en un compartimento medioambiental (agua, suelo, sedimento, aire) no influenciado por actividades humanas [15].

Debido a la imposibilidad de encontrar suelos sin actuación humana, diversos autores proponen el uso de otros términos como **niveles de fondo o base** (baseline concentrations) [3], y **valor umbral** (threshold value) **o límite superior de las concentraciones de fondo** [16], para establecer concentraciones de un elemento con un grado de confianza significativo.

El **nivel de fondo** es definido como la concentración de un elemento para una región o un periodo de tiempo dado, es decir, tal y como se encuentran en el momento de realizar la toma de muestras [17]. La concentración del nivel de fondo no es un valor único, sino que corresponde a un rango de valores de concentración entorno a un valor medio. Siendo el **valor umbral o límite superior de las concentraciones de fondo** el valor mayor de concentración de dicho rango de valores.

4.2 Métodos de determinación de los niveles de fondo.

Muchos autores utilizan como **nivel de fondo** los contenidos determinados en un mineral estándar no afectado por las actividades humanas como referencia “global”. Una de las referencias más utilizadas son las concentraciones calculadas por Turekian and Wedepohl (1961) [18], que han sido ampliamente utilizados en trabajos de interés medioambiental. El uso de un valor “global” como nivel de fondo puede traducirse en importantes diferencias entre estos valores y los reales, ya que no tienen en cuenta características de las muestras del suelo a nivel local, como por ejemplo granulometría, pH, materia orgánica, etc.

Existen dos métodos para establecer los niveles de fondo: geoquímico o directo y estadístico o indirecto

4.2.1 Método geoquímico o directo

Este método requiere de trabajos de campo (toma de muestras) y de laboratorio (determinaciones analíticas). La toma de muestras debe realizarse en una zona que no esté afectada por actividades antropogénicas. Por tanto, las muestras deben ser recogidas en zonas apartadas de posibles fuentes de contaminación y/o a una profundidad suficiente como para analizar los materiales depositados previamente al desarrollo urbano e industrial. En este método la media o mediana de los valores del elemento traza obtenidos en las muestras estudiadas, se considera el nivel de fondo. Este método proporciona como valor de fondo un solo valor.

La determinación del nivel de fondo por este método requiere un conocimiento del comportamiento geoquímico de los elementos estudiados y de las condiciones ambientales prevalentes, incluido un conocimiento paleoambiental y sedimentológico que no siempre es fácilmente entendido [19].

4.2.2 Método estadístico o indirecto

Este método determina el nivel de fondo procesando un conjunto de datos de las concentraciones del elemento traza en las muestras del suelo estudiado. Estos métodos utilizan técnicas estadísticas para identificar y eliminar aquellos valores anómalos (outliers) que se salen del comportamiento “normal” y que se relacionan con contaminaciones antropogénicas.

Los valores anómalos se pueden identificar mediante:

- **Percentil 90 o 95**
- **Media \pm 2 desviación estándar (media $\pm 2\sigma$)**, del conjunto de datos. Cuando los datos siguen una distribución normal, el 95% de los datos se encontrarían incluidos dentro de este intervalo.
- **Mediana \pm 2 desviación absoluta de la mediana (mediana ± 2 DAM).**
- **Diagrama de Caja y Bigotes** (boxplot o box and whiskers), con ese gráfico se identifican los cuartiles 1º (25%), 2º (50%, que corresponde con el valor de la mediana) y 3º (75%). Aquellos valores más alejados de los “bigotes” se consideran valores anómalos (outliers).

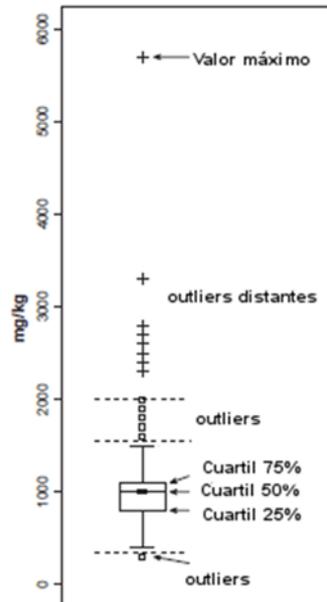


Figura 3: Ejemplo de diagrama de caja y bigotes (boxplot) para las concentraciones ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) de un elemento traza [13]

- **Análisis de regresión lineal** entre el elemento traza y algún factor conservativo del suelo, como, por ejemplo, % de arcillas, contenido de Al o Fe, etc., que son considerados como inertes y no influenciados por actividades antropogénicas. Las muestras fuera del intervalo de confianza del 95% se consideran influenciadas antropogénicamente
- **Gráficos de frecuencias relativas acumuladas.** Representación gráfica de concentraciones de elementos traza en función del % de frecuencias acumuladas. Cabe esperar que los datos presenten una distribución multimodal, y son estas modas las que informan sobre los datos anómalos (outliers). De esta forma se identifican la población de fondo y la población contaminada. Estos métodos requieren un número de muestras elevado.

Uno de los métodos más conocidos fue propuesto por Lepeltier, 1969 [20], y se basa en el supuesto de que los elementos traza siguen una distribución log-normal. En la figura 4a podemos ver un ejemplo del método Lepeltier con modificaciones de Mastchullat et al., 2000 [15], donde se han graficado frecuencias acumuladas en escala logarítmica. La desviación de la distribución log-normal se observa claramente por el cambio de pendiente de la curva (indicada con una flecha en la figura 4a). El nivel de fondo se calcularía con la media de los valores de la distribución no alterados, calculándose el límite superior del nivel de fondo como $\text{media}+2\sigma$.

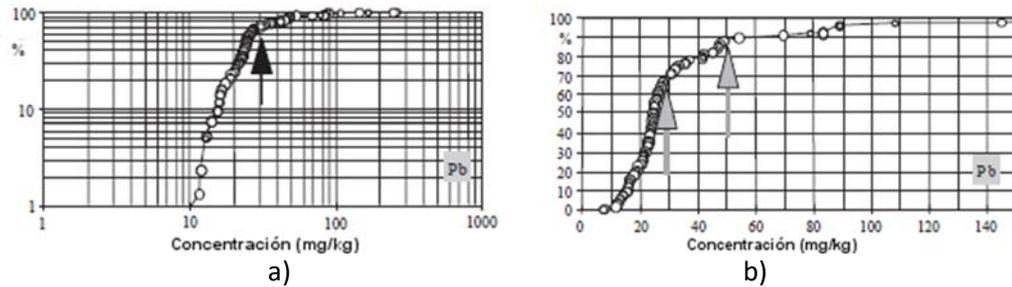


Figura 4: Ejemplos de: a) Método Lepeltier; b) Curvas de Frecuencia Relativa Acumulada [15]

En la figura 4b se muestra otro procedimiento, en este caso **Curvas de Frecuencia Relativa** donde se ha representado la concentración del elemento frente a la frecuencia relativa acumulada. En este caso podemos ver dos cambios en la pendiente de la curva de la distribución (indicada con flechas en la figura). Las flechas que indican el cambio de pendiente separan los valores de nivel de fondo (0-70%), de muestras que pueden no estar influenciadas por impactos humanos (70-90%) y muestras con influencia antropogénica (<90%)

A diferencia de los métodos geoquímicos o directos, con los métodos estadísticos el nivel de fondo obtenido corresponde con un rango de valores.

5 Cierre

Este objeto tiene como resultado de aprendizaje:

- Definir el término “elementos traza de un suelo”
- Identificar de forma general las fuentes naturales y antropogénicas de los elementos traza en el medioambiente
- Definir los términos de “*Background Geoquímico y Natural*”, “*Nivel de Fondo o de Base*” y “*Valor Umbral*” de un elemento traza
- Nombrar los métodos para la determinación del “*Nivel de fondo*” y “*Valor Umbral o Límite Superior de las Concentraciones de Fondo*”

Algunos metales traza como el Zinc, Cobre, Cromo, etc. son esenciales para la salud humana y solo producen efectos adversos si se supera determinada dosis. Sin embargo, otros como el Plomo, Mercurio o Cadmio son tóxicos a cualquier dosis.

Por ejemplo, el plomo un elemento ubicuo en el medio ambiente, produce en los humanos una enfermedad llamada saturnismo. Esta enfermedad era frecuente encontrarla en el colectivo de los pintores por el alto contenido de plomo presente en los pigmentos de las pinturas que utilizaban. Goya y Caravaggio sufrieron esta enfermedad



Francisco de Goya

6 Bibliografía

- [1] Díez M., 2010. Valores de fondo de elementos traza en suelos de la provincia de Granada. Tesis doctoral. Universidad de Granada. Departamento de Edafología y Química Agrícola.
- [2] Galán Huertos E. y Romero Baena A., 2008. Contaminación de suelos por metales pesados. *Revista de la Sociedad Española de Mineralogía*. *Macla*, 10, 48-60
- [3] Fleischhauer H.L. and Korte N., 1990. Formulation of cleanup standards for trace elements with probability plots. *Environmental Management*, 14: 95-105. doi:10.1007/BF02394023
- [4] Brantley S.L., Goldhaber M.B. and Ragnarsdottir K.V., 2007. Crossing Disciplines and scales to understand the critical zone. *Elements*, 3, 307-314.
- [5] National Research Council, 2001. *Basic Research Opportunities in Earth Science*. National Academic Press, Washington, D.C.
- [6] Introducción a la Edafología. Fases del suelo. <https://www.aulafacil.com/cursos/medio-ambiente/introduccion-a-la-edafologia/fases-del-suelo-l36884>
- [7] Jiménez Ballesta R., Conde Bueno P., Martín Rubí J.A., García Giménez R. 2010. Niveles de fondo geoquímico e influencia del marco geológico en las concentraciones edafogeoquímicas de base de suelos seleccionados de Castilla-La Mancha. *Estudios Geológicos*, 66(1), 123-130, doi:10.3989/egeol.40214.119
- [8] REAL DECRETO 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados
- [9] Rulkens, W.H., Grotenhuis, J.T.C. and Tichy, R. (1995): *Methods for cleaning contaminated soils and sediments*. In "Heavy Metals", W. Salomons, U. Förstner & P. Mader, eds. Springer-Verlag, Berlin, 165-191.
- [10] Baize D. and Sterckeman T., 2001. Of the necessity of knowledge of the natural Pedogeochemical background content of soils by trace elements. *The Science of the Total Environment*, 264, 127-139
- [11] Ferguson L., 1989. *The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*. Pergamon Press, Oxford, 614 pp.
- [12] Hawkes F.R. and Webb J.S., 1962. *Geochemistry in mineral exploration*. Harper Ed, New York., 415 pp
- [13] Reimann C., Filzmoser P., Garrett R.G., 2005. Background and threshold: critical comparison of methods of determination. *Science of the Total Environment* 346(1-3), 1-16
- [14] Reimann C. and Garrett R.G., 2005. Geochemical background—concept and reality. *Science of the Total Environment* 350(1-3), 12-27
- [15] Matschullat J., Ottenstein R, Reimann C, 2000. Geochemical background—can we calculate it?. *Environmental Geology*, 39(9), 990-1000
- [16] Dudka S., Ponce-Hernández R., Hutchinson T.C., 1995. Current level of total element concentrations in the surface layer of Sudbury's soils. *Science of Total Environment* 162, 161–171



- [17] Salminen R. and Tarvainen T., 1997. The problem of defining geochemical baselines. A case study of selected elements and geological materials in Finland. *Journal of Geochemical Exploration*, 60, 91-98
- [18] Turekian K.K. and Wedepohl K.H., 1961. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 72(2), 175-192.
doi:10.1130/0016-7606(1961)72[175:DOTEIS]2.0.CO;2
- [19] Rodrigues A.S.L. and Nalini Júnior H.A., 2009. Valores de background geoquímico e suas implicações em estudos ambientais. *Revista Escola de Minas*, 62(2), 155-165.
<https://doi.org/10.1590/S0370-44672009000200006>
- [20] Lepeltier C., 1969. A simplified treatment of geochemical data by graphical representation. *Economic Geology*, v. 64, p. 538-550