

ESTÁNDARES DE CALIDAD DE LOS SUELOS DEL CAMPO DE MONTIEL (CIUDAD REAL) EN FUNCIÓN DEL CONTENIDO EN METALES PESADOS

M. CASTILLO CARRIÓN¹, J.A. MARTÍN RUBÍ¹, R. JIMÉNEZ BALLESTA²

¹Instituto Geológico y Minero de España, C/ La Calera nº1, 28760 Tres Cantos (Madrid), España. m.castillo@igme.es

²Dpto. de Química Agrícola, Geología y Geoquímica. Universidad Autónoma de Madrid

Abstract. Assessment of soil quality and soil contaminants have been increasing its relevance over last years. Such assessment must be predictive of pollutant level in soils. Standards for soil quality have not yet included metals concentrations. This paper deals with a modelling framework available to permit the evaluation of soil quality in Castilla La Mancha region. The standard values obtained are (in $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$): As=32; Pb=14; Cu=19; Sb=4; Ni=30; Ba=630; Ce=54; Co=15; Cr=69; La=42; Sc=16; V=102; Y=17 and Zn=66. Criteria and standards must implicitly incorporate metals concentrations in order to obtain a well-developed soil quality index.

Key words: reference value, quality soil, Montiel.

Resumen. Durante los últimos años ha venido aumentando el interés y la preocupación por la evaluación de la calidad del suelo y la presencia de contaminantes en el mismo. Normalmente esta evaluación debería predecir el nivel de contaminación en los suelos; sin embargo los estudios sobre calidad de suelos tienden a no incluir la concentración de los metales. El objetivo de este trabajo consiste en establecer en función de dichos contenidos y de otros parámetros, la evaluación de la calidad del suelo en el Campo de Montiel y subsidiariamente en la región de Castilla La Mancha. Los valores de referencia obtenidos para los elementos traza son (en $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$): As=32; Pb=14; Cu=19; Sb=4; Ni=30; Ba=630; Ce=54; Co=15; Cr=69; La=42; Sc=16; V=102; Y=17 y Zn=66. Se sugiere que para elaborar un índice de calidad del suelo, debe contemplarse implícitamente la concentración de los metales en el mismo.

Palabras clave: valores de referencia, calidad de suelo, Campo Montiel

INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas se ha avivado el interés por la degradación de suelos, particularmente por contaminación, al tiempo que por el concepto de calidad de suelos. En este sentido generalmente, tanto a nivel nacional como autonómico, existe una laguna sobre niveles o valores de calidad de suelos. Tampoco existe una metodología única y explícita de determinación de calidad de

suelos. Sin embargo, algunas Comunidades, como Cataluña, País Vasco, Andalucía y Galicia se encuentran en una fase avanzada de disposición de normas metodológicas en relación a la calidad de suelos, mientras que la Comunidad de Castilla La Mancha está en vías de implementar estas metodologías.

Tradicionalmente las propiedades químicas, físicas, fisico-químicas, mineralógicas y biológicas han constituido la base sobre la que determinar la productividad de suelos.

Generalmente los índices de calidad de suelos se han desarrollado en el sentido de evaluar los efectos del manejo y conservación en ecosistemas agrícolas; consecuentemente la calidad del suelo comprende estas mismas propiedades. Pero no todos los parámetros tienen el mismo nivel de relevancia, por lo que se han propuesto un número mínimo de grupos de variables para detectar alteraciones en la calidad del suelo (Larson y Pierce, 1994).

Existe una apreciable preocupación por la presencia de contaminantes en el suelo, por lo que tanto la evaluación de sus contenidos, como la predicción del transporte y de sus potenciales efectos biológicos deberían tenerse en cuenta. Consecuentemente los criterios y estándares deben incorporar implícita o explícitamente los contenidos en contaminantes, particularmente metales traza. Uno de los métodos de aproximación a la evaluación de la calidad del suelo se obtiene comparando valores medidos con los de una condición del suelo estándar o de referencia (USDA, 1999).

El presente trabajo está encaminado a la puesta en marcha de una metodología de identificación de la calidad de suelos en Castilla-La Mancha, con el objetivo de disponer de una base sobre la que evaluar la vulnerabilidad de los mismos a la contaminación. El trabajo se centra en un área singular desde el punto de vista ambiental: El Campo de Montiel, que es una zona con litología triásica fundamentalmente, suelos con una litodependencia apreciable, vegetación sometida a intensa antropización con cultivos intensivos fundamentalmente de secano, topografía singular a base de elevaciones (cerros) constituidas por materiales resistentes y depresiones de relleno, (vaguadas) etc.

EL CUADRO FISICO

La comarca del Campo de Montiel se sitúa fundamentalmente en la provincia de Ciudad Real, en su límite con Albacete. Se

trata de una zona con una configuración fisiográfica plana o alomada, interrumpida por cerros y lomas. Los materiales geológicos más abundantes pertenecen al triásico, pero también al lías, al jurásico y al paleozoico (pizarras y cuarcitas). Se trata de margas multicolores alternando con yesos y bancos de areniscas silíceas rojas y rosáceas de grano fino. Entre estos materiales se pueden observar mantos de arcillas. Climáticamente domina un ambiente típicamente mediterráneo, con inviernos fríos y húmedos y veranos secos y calurosos. Las estaciones climáticas de La Solana, Villanueva de los Infantes y Las Terceras registran precipitaciones anuales de lluvia de 425, 498 y 487 mm. respectivamente; mientras que los de temperatura son de 16.0, 13.8 y 13.6 °C. Respecto del régimen de humedad determinado por Lázaro *et al.* (1978) cabe decir que es de tipo xérico y el régimen de temperatura es térmico o méxico.

Los suelos son fundamentalmente Entisoles, Aridisoles, Inceptisoles y Alfisoles, según Soil Taxonomy; mientras que en FAO son Leptosoles, Cambisoles, Luvisoles, Regosoles y Solonchaks. Todos ellos condicionados fundamentalmente por la topografía y material de partida. Por eso tanto la capacidad de producción agrícola como la eventual afección por incorporación de contaminantes debe ser variable.

Sobre las areniscas del triás se desarrollan fundamentalmente Entisoles, estando recubiertos por matorral o pastizal xerofítico. Los Inceptisoles, condicionados a lugares de sedimentación-acumulación, se sitúan en la base de las depresiones, pudiendo o no llevar incorporados carbonatos (incluso en cantidades apreciables). Los Alfisoles se presentan sobre materiales del triásico o del paleozoico, presentando frecuentemente contacto lítico en los entornos de los cerros. Los Aridisoles presentan una acumulación de sales, procedentes de materiales triásicos.

MATERIAL Y MÉTODOS

Para la determinación de la calidad de suelos se ha realizado la determinación de elementos mayoritarios, minoritarios y mineralogía de arcillas. Con estos datos se ha podido conocer los niveles de fondo o geoquímicos (valores genéricos) y con algunos adicionales (como, por ejemplo, porcentaje en arcilla y materia orgánica) es posible establecer los niveles guía o de referencia para la zona en cuestión.

Para ello se han descrito y muestreado 7 perfiles de suelos (Luvisoles, Cambisoles y Leptosoles) del citado Campo de Montiel, cuyos rasgos fundamentales aparecen en la tabla 1. Las muestras fueron secadas, tamizadas y molidas hasta obtener un tamaño de partícula inferior a $74 \mu\text{m}$ de diámetro. Para el análisis elemental se realizaron los siguientes tratamientos previos según la técnica espectroscópica utilizada:

– Fusión con tetraborato de litio para Fluorescencia de rayos X.

– Fusión con metaborato de litio y posterior disolución en ácido clorhídrico para espectroscopía atómica con técnica de emisión.

– Tratamiento triácido (perclórico, nítrico y fluorhídrico) hasta sequedad y posterior disolución en ácido clorhídrico para espectroscopía de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente.

– Fusión con metaborato de litio y posterior disolución en ácido nítrico para espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente.

La determinación de los elementos mayoritarios se ha realizado mediante Fluorescencia de rayos X (FRX), que presenta para las perlas con dilución 0,3:5,5 (muestra: fundente) (Martín Rubí, 1990) un límite de detección del orden de 0,1%. En el método diseñado se analizan: Al, Si, Ca, Mg, Mn, Ti, P, Fe, y K, y se expresan como óxidos. Se ha utilizado un espectrómetro Philips modelo PW-1404, tubo

de Sc/Mo y software X-40. El sodio debido a que el límite de detección en FRX es superior al obtenido por Absorción Atómica se ha determinado por esta última técnica mediante emisión de llama. Se ha empleado un espectrofotómetro de absorción atómica Varian FS-220, sin lámpara de cátodo hueco y con llama de óxido nitroso-acetileno.

El análisis de los elementos minoritarios (Ag, Ba, Be, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, La, Mo, Nb, Ni, Sc, V, W, Y, y Zn) se ha realizado mediante espectroscopía de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) con el equipo Vista MPX de Varian que permite un análisis multielemental de forma simultánea.

De los elementos determinados el plomo, el antimonio y el arsénico se encuentran en las muestras en cantidades inferiores al límite de detección del equipo utilizado, por ello se ha elegido otra técnica más sensible para su análisis, la espectroscopía de masas con plasma acoplado inductivamente. Se ha empleado un equipo Leco modelo Renaissance ICP-TOFMS, en el que el sistema analizador de masas es el tiempo de vuelo (TOF) muy útil para la determinación de elementos a niveles trazas y ultratrazas ya que posee límites de detección muy bajos y elevada sensibilidad.

La pérdida por calcinación se ha determinado según el procedimiento técnico de ensayo de los laboratorios del IGME, que se basa en el método propuesto por Sulcek y Povodra, (1989).

Por medio de la difracción de rayos X (DRX) se ha determinado la composición mineralógica. De cada muestra se ha hecho un análisis de la fracción fina (inferior a 2 mm) y tres del agregado orientado (AO) (en la fracción $< 2 \mu\text{m}$). Además los AO han sido sometidos a dos tratamientos, AO térmico y AO en atmósfera saturada de etilenglicol, para diferenciar los distintos filosilicatos (Brown y Brindley, 1980). El difractómetro empleado es un Philips modelo PW-1700 con el software APD de Philips, con tubo de

cobre, monocromador de grafito y rendija automática.

La determinación de materia orgánica se realizó mediante oxidación con dicroma-

to potásico en medio ácido, valorándose el exceso con sulfato ferroso amónico, según el método de Walkley- Black (1974).

TABLA 1. Características generales de la zona e identificación de muestras

MUESTRA Nº	LOCALIDAD	PERFIL Nº	CLASIFICACIÓN	HOR.	PROFUNDIDAD (cm)	COLOR	MATERIAL DE PARTIDA	VEG/USO
1-1	Montiel	1	Leptosol Lítico	Ap	0-12	10R5/6	Arenisca del Trias	Pastizal-erial
1-2				R	> 12	10R4/4		
2-1	Montiel	2	Cambisol Crómico	Ap	0-8	10R5/6	Arenisca y pelita del Trias	Repoblación retama y pino
2-2				Bw	8-35	10R5/6		
2-3				3C	35-162	10R4/4 y 5Y7/1		
3-1	Montiel	3	Cambisol Crómico	Ap	0-19	10R5/4	Arenisca y pelita del Trias	Cereal
4-1	Cózar	4	Cambisol Calcárico	Ap	0-6	10YR6/4	Marga	Viñedo
4-2				Bw	6-54	7.5YR5/4		
4-3				Ck	> 54	2.5Y7/2		
5-1	Cózar	5	Cambisol Calcárico	Ap	0-12	7.5YR6/4	Marga	Viñedo
5-2				Bw	12-74	5YR4/6		
6-1	Cózar	6	Cambisol Calcárico	Ap	0-30	10YR6/3	Marga	Viñedo
6-2				Bw	30-61	10YR8/6		
7-1	La Solana	7	Luvisol Crómico	Ap	0-23	10R4/6	Pelita	Viñedo
7-2				Bt	23-94	10R4/6		
7-3				R	> 94	10R5/6		

MÉTODO DE CÁLCULO DE LOS VALORES DE REFERENCIA

La determinación de los valores de referencia se ha realizado siguiendo la metodología propuesta por IHOBE (1993), según la cual se analiza la dependencia observada en la correlación de los elementos y los contenidos en arcilla y materia orgánica en los suelos. El IHOBE define los denominados valores indicativos de evaluación (VIE), que permiten evaluar la calidad del suelo en función del contenido en metales de forma rápida.

En este estudio, se ha tenido en cuenta la correlación existente entre los elementos traza estudiados: arsénico, plomo, cobalto, cromo, cobre, cerio, antimonio, bario, níquel, lantano, escandio, vanadio, itrio y cinc, y algunas propiedades edáficas implicadas en la retención-movilidad de los mismos en los

suelos, tales como contenido en illita, materia orgánica, carbonatos y óxidos de los elementos mayoritarios. Hay que hacer mención que también se ha efectuado la determinación de cadmio, aunque su contenido en todas las muestras fue inferior al límite de determinación del método que es $1 \mu\text{gg}^{-1}$.

Para conocer la relación entre elementos y parámetros edáficos, se ha confeccionado la matriz de correlación de Pearson, y se han elegido aquellas correlaciones que presentan un mayor grado de significación estadística, superior al 99% y un coeficiente de correlación superior a 0.7 (en valor absoluto). El análisis estadístico se ha realizado con el programa "Statgraphics plus4" (Llovet *et al.*, 2000).

En la tabla 5 se detallan las ecuaciones de regresión de cada elemento. Las ecuaciones obtenidas presentan una significación estadística del 99% ($\alpha < 1\%$).

Mediante estas ecuaciones de regresión se calcularon los valores de referencia (VIE) para cada elemento traza a partir de la fórmula (IHOBE, 1993; Vázquez *et al.*, 2002, Castillo, 2003):

$$VR = VP + aA + bB + \dots + zZ \quad (a)$$

donde:

- VR: es el valor de referencia
- VP: es el valor medio del contenido del elemento traza en los suelos estudiados
- A, B, ..., Z: corresponden a los valores medios de los parámetros edáficos considerados
- a, b, ..., z: son las pendientes de las rectas de regresión divididas entre su factor de contribución según el número de variables consideradas

También se calcula el valor de referencia mediante la fórmula:

$$VR = VP + 2SD \quad (b)$$

donde

- VR: es el valor de referencia
- VP: es el valor medio del contenido del elemento traza en los suelos estudiados
- SD es la desviación típica del elemento traza

El valor de referencia propuesto es la media obtenida entre este valor y el obtenido en la ecuación (a). En los casos en que

no se ha encontrado ninguna correlación significativa, se ha propuesto como valor de referencia el resultado de aplicar la fórmula (b), (IHOBE, 1993).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las tablas 2, 3 y 4 aparecen reflejados los datos obtenidos de los análisis efectuados a las muestras objeto de estudio. De ellas se desprenden varias evidencias:

1. El silicio y el calcio son los componentes mayoritarios de estos suelos, consecuencia lógica de la presencia de cuarzo y calcita como minerales principales. El alto contenido en potasio y aluminio se detecta en los suelos del triás, con micas tipo Illita como mineral principal. Hay que destacar, en algunos suelos, contenidos en hierro relativamente elevados, especialmente sobre materiales triásicos y paleozoicos.

2. La pérdida por calcinación es elevada en suelos con altos contenidos en carbonatos; debido a la pérdida del carbono en forma de dióxido de carbono cuando se calcinan a 950° C.

3. Los minerales principales son cuarzo, calcita e illita, secundariamente feldespatos, caolín y dolomita.

TABLA 2. Concentración de elementos mayoritarios determinados FRX y AAS. Contenido en materia orgánica.

MUESTRA	%SiO ₂	%Al ₂ O ₃	%Fe ₂ O ₃	%CaO	%TiO ₂	%MnO	%K ₂ O	%MgO	%Na ₂ O	%P ₂ O ₅	%PPC*	%M.O.
1-1	80.85	5.77	2.131	1.114	0.591	0.021	3.286	0.243	0.081	0.050	5.86	3.23
1-2	87.26	5.49	1.822	0.255	0.533	0.006	3.046	0.180	<0.065	0.093	1.31	0.16
2-1	72.29	7.84	3.095	4.368	0.549	0.051	3.484	1.094	0.094	0.367	6.77	0.87
2-2	57.86	11.19	5.564	5.466	0.545	0.160	4.627	3.558	0.135	0.172	10.72	0.27
2-3	49.98	15.47	6.297	4.318	0.657	0.159	6.382	5.024	0.162	0.126	11.43	0.13
3-1	78.60	7.53	2.991	1.148	0.566	0.048	3.515	0.855	0.108	0.060	4.58	1.06
4-1	24.19	5.19	2.622	35.06	0.323	0.053	1.010	0.380	0.081	0.043	30.87	1.31
4-2	19.51	3.65	2.152	39.91	0.252	0.047	0.815	0.440	0.081	0.038	33.06	1.60
4-3	17.13	3.08	1.853	42.04	0.210	0.035	0.656	0.470	<0.065	0.036	34.48	0.88
5-1	31.88	8.26	3.431	26.08	0.413	0.054	1.290	0.330	0.108	0.035	27.95	1.49
5-2	20.43	7.23	3.165	28.23	0.380	0.035	1.093	0.330	0.081	0.033	33.06	1.01
6-1	19.58	3.17	1.734	40.56	0.218	0.022	0.506	<0.10	0.067	0.037	33.26	1.13
6-2	20.61	3.40	1.185	40.43	0.247	0.029	0.644	<0.10	<0.065	0.020	32.68	0.39
7-1	60.86	14.85	6.492	2.263	0.812	0.093	2.946	0.554	0.229	0.120	10.78	4.19
7-2	55.49	19.58	9.457	0.562	0.756	0.045	3.185	0.700	0.162	0.049	9.99	0.44
7-3	70.42	13.28	7.641	0.279	0.708	0.012	1.952	0.504	0.121	0.069	5.03	<0.10

* PPC: pérdida por calcinación

TABLA 3. Análisis mineralógico semicuantitativo por DRX

MUESTRA	MINERAL PRINCIPAL	MINER.SECUNDARIOS	ACCESORIOS Y TRAZAS
1-1	CUARZO(70%)	F.POT.(14%),ILLITA(13%)	CALCITA(2%),DOLOMITA(1%),CAOLIN(T)
1-2	CUARZO(81%)	F.POT(10%)	ILLITA(8%),DOLOMITA(1%)
2-1	CUARZO(54%)	ILLITA(28%), F.POT.(9%)	CALCITA(8%),DOLOMITA(1%)
2-2	ILLITA(40%)	CUARZO(30%),DOLOMITA(14%)	CALCITA(9%),F.POT(6%)
2-3	ILLITA(56%)	DOLOMITA(24%),CUARZO(18%)	CALCITA(2%)
3-1	CUARZO(54%)	ILLITA(27%), F.POT(12%)	DOLOMITA(4%),CALCITA(3%)
4-1	CALCITA(62%)	ILLITA(20%),CUARZO(18%)	----
4-2	CALCITA(71%)	ILLITA(16%),CUARZO(13%)	----
4-3	CALCITA(73%)	ILLITA(14%),CUARZO(12%)	F.POT(1%)
5-1	CALCITA(48%)	ILLITA(25%),CUARZO(26%)	F.POT.(1%)
5-2	CALCITA(55%)	CUARZO(21%),ILLITA(19%)	CAOLIN(5%)
6-1	CALCITA(71%)	CUARZO(16%),ILLITA(13%)	----
6-2	CALCITA(73%)	CUARZO(18%)	ILLITA(9%)
7-1	ILLITA(34%),CUARZO(37%)	CAOLIN(14%)	F.POT(4%),PL(5%),CALCITA(4%),DOLOMITA(2%)
7-2	ILLITA(40%)	CUARZO(30%),CAOLIN(21%)	F.POT(4%),PL(5%)
7-3	CUARZO(56%)	ILLITA(19%),CAOLIN(10%)	F.POT(3%),PL(4%),ESMECT/VERMIC.(8%)(+)

NOTAS: F.POT=FELDESPATO POTASICO, PL=PLAGIOCLASAS, (T)=TRAZAS

(+). Mineral de 14Å que colapsa a 550°C y no hinchable al Etilenglicol

TABLA 4. Concentración de elementos minoritarios determinados por ICP-AES e ICM-MS. Resultados en μgg^{-1}

MUESTRA	Ag	As	Ba	Be	Cd	Ce	Co	Cr	Cu	La	Mo	Nb	Ni	Pb	Sb	Sc	V	W	Y	Zn
1-1	<1	3.4	228	<1	<1	40	7	24	<8	22	<4	<10	<10	10.8	<0.8	4	30	<10	9	22
1-2	1	3.2	206	<1	<1	42	6	23	<8	21	<4	<10	<10	5.5	<0.8	5	27	<10	9	30
2-1	1	5.1	335	<1	<1	39	10	35	15	24	<4	<10	15	9.2	1.5	7	46	<10	11	42
2-2	<1	18	366	<1	<1	47	15	45	20	29	<4	12	25	7.5	1.3	10	89	<10	14	45
2-3	2	7.3	376	<1	<1	46	18	55	13	29	<4	16	28	8.0	1.7	15	119	<10	14	80
3-1	2	5.0	286	<1	<1	38	10	32	16	22	<4	<10	15	9.1	<0.8	6	42	<10	11	29
4-1	1	22	158	<1	<1	27	8	33	14	19	<4	15	15	10.2	<0.8	6	35	<10	9	32
4-2	1	26	133	<1	<1	21	7	27	12	17	<4	15	13	10.0	1.2	5	29	<10	7	27
4-3	<1	27	106	<1	<1	18	6	25	10	14	<4	14	11	5.7	<0.8	5	24	<10	6	25
5-1	1	22	181	<1	<1	37	10	42	17	24	<4	15	19	12	1.2	7	47	<10	10	42
5-2	1	19	167	<1	<1	35	10	40	14	23	<4	16	18	8.2	0.8	7	45	<10	9	35
6-1	2	35	105	<1	<1	22	6	21	11	17	<4	13	11	6.9	<0.8	4	27	<10	6	22
6-2	2	31	104	<1	<1	20	6	21	12	16	<4	14	10	2.4	1.3	4	29	<10	5	23
7-1	1	21	676	<1	<1	65	11	66	13	40	<4	13	20	11	2.8	12	77	<10	16	40
7-2	<1	21	838	<1	<1	55	12	94	12	36	<4	14	29	11	4.1	15	100	<10	16	52
7-3	1	10	451	<1	<1	44	9	41	<8	25	<4	<10	27	6.6	1.9	13	58	<10	12	80

Dado que los valores de concentración elemental en suelos establecidos por Schacklette y Boernen (1984) y Bowen (1979) son considerados como punto de referencia (Sposito, 1989), y en función de los resultados de la tabla 4, se puede establecer:

1. Se encuentran en baja concentración Ag, Be, Cd, Cu, La, Mo, Pb, W e Y.

2. Superan el contenido medio normal As, Zn, V, Cr, Ni, Nb, Sb, Co y Ba salvo en algunas muestras.

3. Salvo algún caso en que los contenidos en algún elemento se acercan al valor objetivo o de intervención de la legislación holandesa, (Vegter, 1995) no se pueden considerar suelos contaminados. En concreto el Ba en las muestras 7-1 y 7-2 supera el valor de intervención; las muestras 2-1, 2-2, 2-3, 3-1, 5-1, 5-2, 7-1, 7-2 superan el valor objetivo para el Co; finalmente la muestra 6-1 supera el valor objetivo para el As.

TABLA 5. Ecuaciones de regresión lineal y coeficiente de correlación

Ec Regresión Lineal	r	Ec Regresión Lineal	r
Ba = -34,46 + 39,02 Al ₂ O ₃	0,9269	Sc = 1,26 + 1,23 Fe ₂ O ₃ + 0,08 ILLITA	0,9788
Ba = -6,93 + 78,32 Fe ₂ O ₃	0,9093	V = 6,72 + 5,31 Al ₂ O ₃	0,9106
Ba = -154,89 + 927,10 TiO ₂	0,8666	V = 14,28 + 8,87 Fe ₂ O ₃	0,9086
Ce = 18,18 + 2,26 Al ₂ O ₃	0,8618	V = 20,31 + 508,38 MnO	0,8839
Ce = 21,16 + 4,17 Fe ₂ O ₃	0,7783	V = 19,42 + 12,27 K ₂ O	0,7808
Ce = 45,60 - 0,57 CaO	-0,9057	V = 1,47 + 2,10 ILLITA	0,9460
Ce = 6,44 + 63,53 TiO ₂	0,9533	V = 1,99 + 4,10 Al ₂ O ₃ + 273,9 MnO	0,9847
Ce = 33,52 + 1,07 Al ₂ O ₃ - 0,37 CaO	0,9698	Y = 4,81 + 0,64 Al ₂ O ₃	0,9391
Ce = 45,39 - 0,31 CALCITA	-0,9035	Y = 5,47 + 1,24 Fe ₂ O ₃	0,8839
Co = 5,05 + 0,52 Al ₂ O ₃	0,7630	Y = 12,81 - 0,15 CaO	-0,7102
Co = 5,89 + 65,25 MnO	0,8729	Y = 2,60 + 15,78 TiO ₂	0,9044
Co = 5,53 + 1,63 K ₂ O	0,8017	Y = 6,68 + 1,49 K ₂ O	0,7253
Co = 3,48 + 0,25 ILLITA	0,9648	Y = 12,79 - 0,08 CALCITA	-0,7863
Cr = 8,85 + 3,57 Al ₂ O ₃	0,9279	Y = 5,11 + 0,22 ILLITA	0,8255
Cr = 11,65 + 7,10 Fe ₂ O ₃	0,9010	Y = 2,11 + 11,15 TiO ₂ + 0,11 ILLITA	0,9695
Cr = 5,58 + 68,90 TiO ₂	0,7040	As = 9,24 + 0,47 CaO	0,8176
Cr = 16,75 + 0,82 ILLITA	0,8056	As = 9,43 + 0,26 CALCITA	0,8120
La = 13,57 + 1,12 Al ₂ O ₃	0,9483	Zn = 16,51 + 5,87 Fe ₂ O ₃	0,7901
La = 14,85 + 2,09 Fe ₂ O ₃	0,8823	Sb = 0,19 + 0,15 Al ₂ O ₃	0,8162
La = 8,43 + 31,33 TiO ₂	0,8750	Sb = 0,31 + 0,30 Fe ₂ O ₃	0,8064
La = 26,66 - 0,13 CALCITA	-0,7309	Sb = 0,16 + 3,63 TiO ₂	0,7496
La = 14,68 + 0,34 ILLITA	0,7854	Ni = 7,55 + 1,27 Al ₂ O ₃	0,9564
La = - 11,47 + 60,42 TiO ₂ + 0,19 CALCITA	0,9322	Ni = 7,93 + 2,60 Fe ₂ O ₃	0,9553
Sc = 1,50 + 0,75 Al ₂ O ₃	0,9647	Ni = 6,14 + 25,62 TiO ₂	0,8128
Sc = 2,09 + 1,42 Fe ₂ O ₃	0,9909	Ni = 23,73 - 0,16 CALCITA	-0,7779
Sc = 0,47 + 15,13 TiO ₂	0,7676	Ni = 6,16 + 0,44 ILLITA	0,9171
Sc = 1,31 + 0,26 ILLITA	0,9192	Ni = 6,51 + 0,13 ILLITA + 2,13 Fe ₂ O ₃	0,9728

En la tabla 6 aparecen los valores de referencia propuestos para los suelos del campo de Montiel, lo que supone unos valores de normalización, que pueden ser útiles en el reconocimiento del nivel general de la zona y, si como sucede, en algún caso se viola el estado natural estamos ya en un nivel contaminante.

Por lo que se refiere al análisis comparativo con otras zonas de nuestro país hay que destacar que los contenidos en As, V, Cr y Ni son más elevados que los descritos por De Miguel *et al.* (2002) para suelos de

la Comunidad de Madrid. No obstante, si se comparan con los valores de referencia para suelos agrícolas de Andalucía (CMJA, 1999), los valores de Cr y Ni son inferiores a los establecidos para esta Comunidad (que son de 100 y 40 μgg^{-1} respectivamente) y a los de cromo y níquel propuestos por Castillo Carrión (2003) para vertisoles de Málaga (172 y 58 μgg^{-1}) respectivamente y al de cromo para Cerceda (Madrid) de Vázquez Carranzo *et al.* (2002) de 172 μgg^{-1} . El As, que presenta un valor de referencia de 20 μgg^{-1} para los suelos agrícolas andaluces,

es inferior al de $32 \mu\text{g g}^{-1}$ propuesto en este trabajo para los suelos del Campo de Montiel. El contenido en As, probablemente debido al uso de compuestos fitosanitarios de base arsenical en la zona, supera los valores de referencia de otros suelos agrícolas españoles especialmente en suelos dedicados a viñedos. Sin embargo, este último valor es inferior al valor de intervención ($45 \mu\text{g g}^{-1}$) de Adriano (1997) para suelos agrícolas de Bélgica, y es similar al valor ($29 \mu\text{g g}^{-1}$) de los valores de referencia holandeses (NMHSPE, 1994). En cuanto al valor de vanadio, es notablemente inferior al descrito por Castillo Carrión (2003) para suelos vérticos de la provincia de Málaga, que es de ($178 \mu\text{g g}^{-1}$)

Los contenidos en metales pesados obtenidos en la determinación y cálculo de los valores de referencia ponen de manifiesto no sólo la variedad de los mismos, sino su presencia en ocasiones en valores próximos a los niveles objetivo o de intervención de la normativa holandesa. En consecuencia parecería razonable incluir este parámetro (valor de referencia) en un hipotético índice de calidad de suelos de la zona. Habida cuenta que, en los trabajos recientes sobre el tema, sugieren dar más peso a los parámetros biológicos que al resto, el peso o medida en el que sean introducidos los valores de referencia será objeto de posteriores investigaciones.

TABLA 6. Valores de referencia propuestos para suelos del Campo de Montiel. En la columna 2 el valor de referencia (VR) se calcula sumando al valor medio (VP) dos veces su desviación estándar (SD). En la columna 3 el valor de referencia se calcula a partir de las ecuaciones obtenidas en la tabla 5

Elemento ($\mu\text{g g}^{-1}$)	VR = VP + 2SD	Ec Regresión	Valores de Referencia Propuestos
As	38	25	32
Pb	14	-	14
Cu	19	-	19
Sb	4	3	4
Ni	32	28	30
Ba	663	598	630
Ce	63	44	54
Co	16	14	15
Cr	74	63	69
La	38	46	42
Sc	16	15	16
V	110	93	102
Y	17	17	17
Zn	72	59	66

CONCLUSIONES

Analizados varios elementos traza en suelos del Campo de Montiel y comparados con los valores medios mundiales se encuentra que los contenidos de Ag, Be, Cd, Cu, La, Mo, Pb, W e Y son bajos, mientras que As, Zn, V, Cr, Ni, Nb, Sb, Co y Ba superan normalmente el valor medio.

Se establecen los niveles de referencia de dichos metales encontrándose que el contenido en As supera los valores de referencia de otros suelos agrícolas españoles. Finalmente, se sugiere que estos valores deberían tomarse en consideración a la hora de establecer un índice general de calidad de suelos para la zona.

AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo se ha realizado con la ayuda del Proyecto de la CICYT AGL-2002-02294: Propuesta de un índice de calidad de suelos para Castilla-La Mancha

REFERENCIAS

- Adriano, D.C, Chlopek, A., Kaplan, D.L., Vlijster, H., Vangronvesld J. (1997). Soil Contamination and Remediation Philosophy Science and Tehnology. Ed. Prosted. Contaminated Soils. INRA. París
- Bowen H.J. (1979). Environmental Chemistry of the Elements. Academic Press. London.
- Brown, G. y Brindley, G.W. (1980). Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification. Mineralogical Society, London.
- Castillo Carrión, M. (2003). Comportamiento y Valores de Referencia en Vertisoles de la Provincia de Málaga. Tesis Doctoral. Universidad de Granada. 138 p.
- CMJA (1999). Criterios y Estándares para declarar un suelo contaminado en Andalucía y la metodología y técnicas de toma de muestra y análisis para su investigación. Consejería de Medio Ambiente. Junta de Andalucía.
- De Miguel, E., Callaba, A., Arranz, J.C., Cala, V., Chacón, E., Gallego, E., Alberruche, E., Alonso, C., Fdez.-Cantelli, P., Iribarri, I. y Palacios, H. (2002). Determinación de niveles de fondo y niveles de referencia de metales pesados y otros elementos traza en suelos de la Comunidad de Madrid. Publicaciones del IGME. Serie: Medio Ambiente y Terrenos contaminados, nº 2.
- IGME (1972). mapa geológico. 1:200.000,nº 62. Tomelloso.
- IHOBE (1993). Investigación de la Contaminación del Suelo. Plan Director para la protección del suelo. Gobierno Vasco. Ed IHOBE S.A.
- Larson W.E., Pierce F.J. (1994). The dynamics of soil quality as measure of sustentable management. En: Doran J.W. *et al.* (Eds), Defining soil quality for a sustentable environment. Madison:ASA/SSSA, pp 37-51.
- Lárazo F., Elias F. y Nieves M. (1978). Regímenes de humedad de los suelos de la España Peninsular. Ministerio de Agricultura, colección monografías INIA nº 20.
- Llovet, J., Delgado, D. y Martínez J.(2000). Statgraphics Plus 4. Guía práctica para usuarios. Ediciones Anaya Multimedia, S.A.
- Martín Rubí, J.A. (1990). Análisis por FRX de Ce, La, Y, Th, Nb y Ta y su contribución a la geoquímica de estos elementos. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid. Facultad de Ciencias.
- NMHSPE (1994). Netherlands Ministry of Housing Spatial Planning and Environment Directorate General for Environmental Protection. Departament of soil protection.
- Schacklette H.T. y Boerngen J.G., (1984). Element concentrations in soils and other surficial materials of the conterminous United States. U.S. Geological Survey. Prof. Paper 1270.
- Sulcek, Z. y Povondra, P. (1989). Methods of decomposition in Inorganic Analisis. CRC Press, Florida.
- Sposito, G. (1989). The Chemistry of Soils. Oxford University Press. New York.
- USDA (1999). Guía para la evaluación de la calidad y salud del suelo. Instituto de suelos, CRN-CNI-INTA. Argentina.
- Vázquez Carranzo, I; Martín Rubí, J.A.; Moreno García, A.M. y González Parra, J. (2002). Calculation of reference values of trace elements in soils in the Community of Madrid (Spain), en : Man and Soil at the Third Millenium. Third International Congress of the European Society for

- Soil Conservation. Ed: J.L.Rubio, R.P.C. Morgan, S.Asins y V. Andreu. Logroño. España. Vol. II, 1675-1684.
- Vegter J.J. (1995). Soil Protection in The Netherlands. En Heavy Metals. Salomons W. Forstener U. y Mader P., (eds). Springer-Verlag.
- Walkley, A. y Black, I.A. (1974). A critical examination of rapid method for determining organic carbon in soils. *J.Soil Sci.*, 63:251-254.