
2. INTRODUCCIÓ A LA MODELITZACIÓ EN ELS ESTUDIS D'ESPECIACIÓ QUÍMICA D'IONS METÀL·LICS EN ELS SISTEMES AQUÀTICS

Enric Casassas*

Un dels resultats de les transformacions que ha sofert la societat humana en els darrers decennis —transformacions que en relació amb el tema que és l'objecte d'aquest capítol podríem caracteritzar per tres factors: creixement demogràfic cada vegada més accelerat, invasió de la tecnologia i dels seus productes en tots els àmbits, i increment notable del consum per càpita, almenys en zones privilegiades del planeta— és el de la producció de quantitats ingents —cada dia que passa, més— de deixalles o residus de tots tipus, i la disseminació concomitant de traces de metalls o d'ions metàl·lics per tots els compartiments en què hom vulgui dividir l'ambient natural. Si analitzem quins són els orígens concrets de l'augment que s'observa en la introducció d'ions metàl·lics al medi, haurem d'enumerar-ne diversos; la producció de masses cada cop més grans de residus urbans, principalment de residus sòlids, accentuada per una tendència de la població que sembla imparable, la de concentrar-se més i més en les grans conurbacions; la disseminació de productes volàtils originats en els cremadors oberts d'aquests residus sòlids urbans; l'augment de l'activitat industrial i la poca cura que solen demostrar moltes empreses en el tractament dels subproductes, dels residus i de les aigües residuals que generen; les condicions inadequades que reuneixen molts dels abocadors de residus industrials sòlids, fins i tot molts dels controlats per autoritats pretesament competents; l'ús de composts de plom (que ara sembla que comença a anar de baixa) com a additiu de les gasolines per als vehi-

* Departament de Química Analítica. Universitat de Barcelona.

cles automòbils, plom que, expulsat pels tubs d'escapament, és escampat a l'ambient al llarg dels focus emissors lineals que són les carreteres i les autopistes; també la crema de combustibles fòssils, sòlids o líquids, envia amb les cendres volants ions metàl·lics a l'ambient (1, 2).

Tots els ions metàl·lics per damunt d'un límit determinat, diferent per a cada metall, són tòxics per a l'ésser humà. Si són les aigües les que els contenen, la intoxicació s'origina per la ingesta directa amb la beguda o per la contaminació dels aliments en els tractaments de la cuina, també per la impurificació de les verdures, dels productes diversos de l'horta o dels productes agrícoles en general que han estat regats amb aquelles aigües. Si els ions metàl·lics estan continguts en l'aerosol atmosfèric, la seva acció sobre l'ésser humà es pot originar per inhalació o, indirectament, després de llur deposició —seca o humida— damunt dels productes dels camps que treballen els pagesos, fins i tot dels camps on pastura el bestiar que després serà traslladat a l'escorxador. En aquest treball tractarem només de la toxicitat dels ions metàl·lics continguts en els sistemes aquàtics; potser de passada en algun moment tocarem els ions metàl·lics presents en els sediments i fins i tot els presents en els sòls.

La toxicitat d'un metall concret no és exclusivament una funció de la seva concentració total en la fase aquosa que hom consideri, sinó que depèn molt principalment de les formes químiques específiques en què estigui present, i aquestes formes poden ésser moltes i molt diverses segons quines siguin les condicions del medi, segons quins siguin, per exemple, el pH, o el potencial d'oxidació-reducció, o els agents complexants presents. Aquests darrers es combinen amb els ions metàl·lics i formen complexos de propietats químiques i físiques diferents.

En un medi aquàtic natural s'hi poden trobar agents complexants força diversos. Un d'omnipresent és el lligand OH⁻ (la concentració del qual està relacionada amb el pH), el qual obliga a prendre en consideració la possible presència d'hidroxocomplexos, que, de fet, solen ésser una primera etapa del procés que condueix a la precipitació dels metalls com a hidròxids o com a òxids (3). Altres lligands freqüents són l'ió clorur, l'ió carbonat, l'ió hidrogencarbonat, entre els inorgànics, i composts polihidroxilats o hidroxicarboxílics o policarboxílics procedents de la degradació de macromolècules d'origen vegetal, entre els orgànics.

En un medi aquàtic pol·luït, la varietat de lligands presents pot ésser molt gran. Podríem dir que, en principi, qualsevol compost químic pot ésser produït per l'activitat humana i abocat al medi; en aquest es poden produir nous composts contaminants, dits secundaris, per efecte de reaccions, generalment fotoquímiques, que sofreixen els contaminants primaris introduïts directament per l'home. Així, en l'estudi dels medis aquàtics pol·luïts s'hauran de tenir en compte totes les possibilitats (4).

Un grup especial entre els composts de propietats complexants que es troben en els sistemes aquàtics naturals el constitueixen els lligands macromoleculars, principalment els àcids húmics, també la cel·lulosa, la lignina i llurs derivats, els quals són objecte d'estudi en altres capítols d'aquest llibre. Aquí parlarem (més endavant) de llur tractament simplificat segons models particulars *sui generis*, basats essencialment en l'artifici de substituir en els càlculs el lligand macromolecular per una mescla de lligands de molècula petita, amb els mateixos grups funcionals o grups anàlegs, cadascun a la concentració que correspongui per a simular el poder complexant efectiu del lligand natural.

La toxicitat directa dels metalls sobre els éssers vius dependrà de la seva capacitat d'ésser absorbits per l'organisme, és a dir, per la seva capacitat de travessar membranes biològiques, la qual cosa exigeix que siguin liposolubles. La toxicitat serà màxima, doncs, quan l'ió metàl·lic estigui en forma d'un complex neutre, sense càrrega iònica, més si està en forma de complex quelat neutre, ja que els quelats, com és ben sabut, tenen una estabilitat addicional que fa més improbable que es dissociïn en els seus components a l'interior de la membrana.

La mobilitat dels ions metàl·lics en el medi també depèn de la forma química específica present: el metall en forma d'ió solvatat, o d'ió complex però amb càrrega iònica lliure, serà més hidrosoluble i es mantindrà més llargament en solució si no és adsorbit per les micelles col·loïdals orgàniques o inorgàniques sempre presents, o no hi és retingut d'alguna altra manera; són micelles que l'arrosseguen amb elles quan sedimenten. El grau de mobilitat d'una espècie metàl·lica en un medi aquàtic mòbil, com un riu, determina la capacitat del metall d'arribar a pol·luir zones distants. Hi ha metalls que queden retinguts (immobilitzats) en els sediments en el mateix punt on les aigües pol·luïdes que el contenen foren abocades al riu (al llac...). Altres metalls són transportats riu avall, i es fixen als

sediments aigües avall, o, fins i tot, a l'estuari o al delta, on la salinitat de l'ambient marí fa floccular tota la matèria que estava en estat col·loïdal (5).

Hi ha molts altres factors del comportament dels ions metàl·lics en el medi aquàtic que depenen de la natura de l'espècie química concreta en què el metall està contingut; els exemples donats, toxicitat, permeabilitat, mobilitat, són suficients per a fer patent la necessitat de conèixer quines són aquelles espècies químiques i quines llurs concentracions (6).

En efecte, el problema que es planteja per a poder dur a terme una bona gestió dels recursos hídrics i, d'una manera més general, una bona gestió del medi natural és, doncs, força complicat: per al coneixement complet de cada sistema aquàtic cal primer identificar tots els ions metàl·lics i totes les espècies químiques amb capacitat complexant que hi són presents; després, quins són els complexos formats entre els quals es distribueix cadascun dels ions metàl·lics; finalment, cal arribar a establir la concentració de cadascuna d'aquestes espècies, complexes o no. El conjunt de les operacions necessàries per a arribar a aquest coneixement rep el nom d'*especiació química* (7-10).

Cal adonar-se que l'especiació química planteja a la química analítica un parell de reptes formidables.

D'una banda, la concentració petitíssima en la qual són presents alguns dels metalls tòxics pot fer difícil fins i tot la determinació de la seva concentració total, i no diguem la d'algunes de les espècies complexes que contenen aquells metalls, que moltes vegades són concentracions inferiors als límits de quantificació dels procediments analítics disponibles. Aquest repte representa un estímul per a la recerca en química analítica, i l'orienta vers l'establiment de nous procediments amb límits de quantificació més baixos i, en general, amb un conjunt millor de paràmetres de qualitat. Avui dia és impensable escriure en un butlletí d'anàlisi allò que era habitual fa cinquanta anys: «*Tal component: traces impalpables*»; avui dia les traces a cap nivell, en principi, poden ésser considerades exemptes de significació (11, 12).

D'altra banda, quan se sotmet el sistema aquàtic (que conté ions metàl·lics i lligands participant en equilibris concurrents múltiples) a un procediment d'anàlisi química per a una de les espècies presents, la concentració d'aquesta pot resultar alterada i, en conseqüència, tots els equilibris concurrents resulten desplaçats en algu-

na extensió; el sistema resulta globalment modificat i una anàlisi ulterior perd tot el sentit. Aquest segon repte obliga a l'investigador en química analítica a desenvolupar procediments d'anàlisi que no afectin el sistema global al qual s'apliquen, com són, per exemple, els que es realitzen amb elèctrodes selectius d'ions (l'elèctrode de vidre per a la determinació del pH n'és l'exemple més típic) o altres tipus de sensors químics o bioquímics. Òbviament, el senyal que doni una sonda o sensor d'aquest tipus ha d'estar relacionat d'una manera unívoca amb la concentració d'una i només una de les espècies en joc (o, per via indirecta, amb la d'alguna altra espècie que, al seu torn, reguli la concentració d'una d'aquelles espècies); ha de complir també la condició que la funció analítica que relaciona senyal i concentració sigui coneguda o, millor, pugui ésser establerta fàcilment mitjançant calibratge.

Però en l'estat actual de la ciència química analítica, aquests dos reptes no troben resposta totalment, els sensors disponibles que compleixen els requisits indicats són en nombre molt limitat, i el problema de l'especiació química es manté insoluble si es vol resoldre per les vies clàssiques.

Hom disposa en l'actualitat de dues vies d'atac del problema de l'especiació química en sistemes aquàtics complicats.

Una d'elles, pròpia de la manera de treballar dels empiristes tradicionals, els que no creuen en l'existència d'un compost si no l'han tingut a les mans cristal·litzat, substitueix el problema real de l'especiació pel de l'establiment d'una distribució o repartiment de cada ió metàl·lic entre diversos grups de comportament definits convencionalment, grups als quals es pot arribar per tècniques experimentals més o menys senzilles i que responen a comportaments que serveixen alguna relació amb els de les espècies individuals, que ara, aquí, hom ha renunciat a arribar a conèixer.

Es troben descrits a la literatura química (13-16) diversos procediments d'especiació (aproximada) segons aquesta via que qualifiquem d'empírica, procediments que fan ús de tècniques diverses de separació (diàlisi, ultrafiltració, centrifugació, bescanvi iònic, electroforesi, extracció amb solvents previ tractament amb reactius adequats, cromatografia amb columnes quelants, filtració per gels) seguides de mesuraments més o menys selectius. Aquests procediments solen ésser aplicables només als casos particulars simplificats per als quals foren elaborats, o a l'especiació d'un metall particular

dins d'un sistema aquàtic més complex que en conté diversos. Es poden obtenir resultats més generals si els mesuraments químicofísics es realitzen després de sotmetre el sistema a tractaments químics oportuns, no solament els de separació. Un procediment interessant és el posat a punt per Florence i Batley (17) per a l'especiació dels ions coure, plom, cadmi i zinc en aigües dolces o en aigua de mar, procediment que es podria generalitzar a altres ions metàl·lics susceptibles d'ésser mesurats per ASV (voltamperometria de redissolució anòdica), segons el qual els continguts totals d'aquells metalls es poden distribuir en set grups diferents (complexos inorgànics senzills i ions metàl·lics lliures, complexos làbils de lligands inorgànics o de lligands orgànics, complexos inerts de lligands inorgànics o de lligands orgànics, metalls adsorbits o ocluits a les partícules col·loïdals inorgàniques o a les orgàniques) a partir de vuit mesures experimentals fetes per ASV sobre diferents mostres de l'aigua problema, prèviament separada de la matèria en suspensió per filtració a través d'un filtre de membrana de porus de $0,45 \mu\text{m}$. Es fan mesures d'ASV a pH 4,8 (obtingut amb una solució amortidora d'acetat) i també en un medi fortament àcid després de bullir la mostra d'aigua amb àcid fort per destruir tota mena de complexos i col·loïdes. Aquestes dues mesures són fetes directament sobre l'aigua filtrada, i també sobre aquesta aigua prèviament irradiada amb UV durant sis hores (per destruir-ne tota la matèria orgànica); les mesures es repeteixen amb aquestes dues aigües (la no irradiada i la irradiada) després de fer-les passar per una columna quelant, reblerta de la resina Chelex-100 (una resina quelant que conté grups iminodiacetat), la qual elimina del sistema tots els complexos més làbils que els formats pels ions metàl·lics en estudi amb el material de rebliment de la columna. Els set grups obtinguts tenen uns significats bastant clars però uns límits relativament difusos, i es produeix un cert grau de superposició entre ells. No és aquest, doncs, un procediment d'especiació que es pugui considerar intel·lectualment satisfactori, encara que dóna idees útils sobre el comportament dels sistemes aquàtics als quals és aplicable.

Aquest és el cas, també, dels procediments d'especiació d'ions metàl·lics emprats habitualment en l'anàlisi de sediments (i de sòls), basats en extraccions seqüencials amb solvents o reactius ben especificats en condicions experimentals també ben fixades (18). El caràcter convencional, i fins i tot arbitrari, dels grups obtinguts no

impedeix que en circumstàncies determinades aquests procediments siguin útils per a finalitats determinades.

Aquí no discutirem més aquesta via d'enfocament del problema de l'especiació perquè ens allunyariem massa del veritable objectiu que perseguim.

L'altra via d'atac del problema de l'especiació d'ions metàl·lics en sistemes aquàtics deriva dels avenços en experimentació i en tractament de dades experimentals que aconseguiren, dins l'àrea anomenada de la «química en solució», per a estudiar els sistemes de complexos metàl·lics successius coexistents en solució, les escoles pioneres de J. Bjerrum (19), de G. Schwarzenbach (20) i, sobretot, de L. G. Sillén (21, 22). Aquest darrer fou qui en primer lloc aplicà a sistemes aquàtics naturals les tècniques de treball i de càlcul desenvolupades per a l'estudi d'aquests sistemes de complexos: el seu model dinàmic d'especiació de l'aigua de mar (23) causà en el seu moment un impacte de consideració al món científic en general i revolucionà alguns punts de vista fins aleshores vigents en el camp de la geoquímica. Però el camí recorregut des d'aleshores és molt llarg i pot resultar convenient estudiar-lo per etapes.

En aquestes tècniques de treball usuals en la química en solució per a l'estudi dels equilibris simultanis de complexació, se sol partir d'una sèrie de solucions de la mateixa composició global (és a dir, amb concentracions totals d'ió metàl·lic i de lligands iguals en totes elles), entre les quals només hi ha les diferències degudes a una variable dita «mestressa», el valor de la qual canvia d'una solució a l'altra. Un exemple en podria ésser el de la sèrie de solucions que corresponen a punts successius d'una volumetria de neutralització, la variable mestra essent en aquest cas evidentment el pH. Una volumetria així es pot seguir amb precisió mitjançant mesures potenciomètriques, però s'han fet servir també una multitud d'altres tècniques experimentals (24).

Els investigadors esmentats, siguin els procedents de camps interessats en l'estructura de les solucions, com Bjerrum, o els procedents del camp de les aplicacions pràctiques dels complexos, entre d'altres a la química analítica, com Schwarzenbach, es plantejaren durant el decenni dels quaranta el problema de determinar quins són els complexos que realment coexisteixen en una solució que conté un ió metàl·lic i un lligand (o diversos ions metàl·lics i diversos lligands) i quins són els valors numèrics de les constants dels equilibris de formació de cadascun dels complexos, que si s'expres-

sen d'acord amb les espècies més simples d'origen (l'ió metàl·lic solvatat i el lligand en la forma desprotonada en què participa en el complex), reben el nom de «constants de formació» o de «constants d'estabilitat» del complex corresponent. Foren innombrables els grups de treball d'arreu del món que continuaren durant els dècennis següents, potser fins ben entrats els setanta, l'exploració del camp obert per aquells pioners, amb la qual cosa s'arribà a constituir un corpus extensíssim de constants de formació de complexos de tots els ions metàl·lics amb lligands de tots els tipus.

Bjerrum elaborà tècniques experimentals basades en la potenciometria àcid-base, i les equacions per a tractar les dades potenciomètriques que considerà necessàries per a l'estudi dels ammino-complexos de diversos metalls. Sillén portà aquestes tècniques a la seva màxima perfecció i les generalitzà per a fer-les útils a un ample ventall de sistemes complexos en situacions molt diverses. Ara bé, tot el tractament de les dades experimentals per a assolir l'objectiu pretès s'ha de basar en una hipòtesi prèvia: la de la presència en la solució d'unes espècies químiques determinades, d'una estabilitat termodinàmica determinada, i la de l'absència d'unes altres espècies. És a dir, el tractament de les dades exigeix que s'estableixi com a postulat un determinat model químic del sistema, que, per començar, podríem enunciar d'una manera general (en el cas d'un sistema amb un sol ió metàl·lic M i un sol lligand HL) donant els valors numèrics que es considerin possibles als subíndexs estequiomètrics de la fórmula general de les espècies presents, $M_nL_pH_q$. Els subíndexs n i p tenen valors enters positius, o són iguals a zero; el subíndex q pot ésser també negatiu; quan ho és indica, d'acord amb l'equilibri protolític de l'aigua, la formació d'hidroxo-complexos. Recordem que un model químic qualsevol es pot formular en abstracte, fent ús dels coneixements generals que hom posseeix, o de la imaginació o de la intuïció o d'altres potències qualssevulla de l'ànima, però que el model és acreditat com a vàlid només si les dades que permet calcular s'ajusten prou a les dades experimentals que pretén explicar.

Inicialment, Sillén ideà procediments gràfics enginyosos que, a partir de les dades experimentals, ajudaven a induir un model químic versemblant. Posteriorment, quan començaren a introduir-se als laboratoris els primers ordinadors, publicà programes de càlcul que simplificaven la construcció i la interpretació d'aquells gràfics. Finalment, els ordinadors s'imposaren i Sillén desenvolupà el pro-

grama de càlcul designat amb el nom de LETAGROP, que, directament a partir de les dades experimentals, tempteja el model imposat que ens sembla l'adequat, el sotmet als processos de validació que descrivim a continuació, el corregeix si cal i continua segons un procediment iteratiu fins a minimitzar una funció d'error. Si les dades experimentals són de prou qualitat, és a dir, si han estat preses amb prou cura perquè siguin d'una precisió excel·lent i el calibratge s'ha fet adequadament per a garantir-ne l'exactitud, aquest mínim de la funció d'error és suficientment petit perquè el model postulat pugui ésser considerat acceptable amb un grau gran de fiabilitat.

El càlcul, en esquema, es redueix a resoldre per a cada ió metàl·lic un sistema d'equacions, una equació per a cada punt de la volumetria que hem indicat abans, equació que expressa el *balanç de matèria* per a aquell ió: la concentració total inicial posada per nosaltres, C_{Mi} , ha d'ésser igual a la suma de les concentracions de totes les espècies químiques concretes de les quals aquell ió forma part, multiplicada cadascuna per un coeficient numèric igual al subíndex estequiomètric de l'ió a la fórmula de l'espècie:

$$C_{Mi} = \sum n [M_n L_p H_q].$$

D'acord amb la llei d'acció de masses, la concentració de cadascuna d'aquestes espècies es posa en funció de la seva constant de formació i de les concentracions (elevades a l'exponent n i p que correspongui) d'ió metàl·lic i de lligand desprotonat lliures presents en equilibri, concentracions que s'avaluaran a partir de la determinació experimental del valor de la variable mestressa i d'un sistema d'equacions de balanç de matèria per al lligand (en el qual s'hauran d'introduir les constants de protonació successives d'aquest darrer). Amb aquesta aplicació dels balanços de matèria i de la llei d'acció de masses es poden calcular les incògnites que hom busca: les constants de formació dels complexos —i les de protonació del lligand— a partir, com hem dit, de la postulació del model inicial i mitjançant la repetició cíclica d'un procés d'iteració adequat fins a minimitzar una funció d'error.

Se sol prendre com a funció d'error, U , la suma de les diferències quadràtiques entre els valors observats, f_{oi} (per exemple els valors mesurats de la variable mestressa) i els valors calculats mitjançant el model acceptat, f_{ci} :

$$U = \sum w_i (f_{oi} - f_{ci})^2$$

on w_i és el factor de ponderació de cada observació i . Per a calcular els valors de f_a necessitem conèixer les concentracions de totes les espècies presents; les dades disponibles de l'enunciat del problema són les concentracions totals inicials d'ió metàl·lic i de lligand; normalment, el valor mesurat de la variable mestressa permet calcular la fracció lliure d'aquestes espècies en cada solució mesurada. A partir d'aquests valors podríem calcular la concentració de cada espècie individual si la constant de formació d'aquesta fos coneguda. Però és el càlcul d'aquestes constants de formació el que és, precisament, l'objectiu final del treball. Aquí, doncs, cal fer un segon pas en la postulació del model químic: cal introduir un primer valor versemblant de la constant de formació de cadascuna de les espècies postulades, i tota la iteració subsegüent (segons procediments coneguts d'aproximacions successives com, per exemple, els de Newton-Raphson o de Gauss-Newton) és una metodologia orientada a obtenir valors refinats d'aquestes constants de formació, que seran vàlids a la temperatura i a la força iònica a què han estat fets els mesuraments experimentals. Aquestes constants de formació obtingudes esdevenen constants fonamentals que van a les taules (25, 26) i, fins i tot, a taules crítiques (27) de valors especialment fiables. Remarqueu que, generalment, les dades relatives a les condicions inicials de la solució que s'estudia són les concentracions —no les activitats— inicials d'ió metàl·lic i de lligand; que moltes vegades la complexació de l'ió metàl·lic s'estudia a partir de la competència per a ocupar els setis coordinants del lligand que li fa al metall l'ió hidrogen, del qual es coneix la resposta que provoca a l'elèctrode de vidre, resposta que depèn de l'activitat de l'ió hidrogen, no de la seva concentració. Ha esdevingut costum donar les constants de formació d'acord amb aquelles concentracions i aquesta activitat: els valors resultants reben el nom de «constants mixtes». Si per algun procediment rigorós —per exemple mitjançant el calibratge *in situ* de l'elèctrode de vidre segons el mètode de Gran— es poden expressar en concentracions d'ió hidrogen les lectures de potencial, aleshores la constant de formació és expressada en unitats homogènies de concentració i rep el nom de «constant estequiomètrica». L'una o l'altra passa a les taules i es converteix en un paràmetre d'entrada per als estudis d'especiació aplicats als sistemes aquàtics naturals o pol·luïts.

L'evolució de la informàtica ha permès d'introduir noves possibilitats en els procediments de càlcul i de tractament de les dades. Han aparegut una multitud de nous programes, analitzats en con-

junt per Casassas, Tauler i Filella (28), entre els quals cal destacar el MINIQUAD (29) i la seva versió més moderna, el SUPERQUAD (30), ambdós elaborats per l'equip de Gans, Vacca i Sabatini. El llibre de Leggett (31) és la font disponible més completa on trobar la informació necessària sobre procediments de determinació de constants de formació de complexos a partir de dades experimentals de qualsevol tipus i natura. Reiterem aquí que l'aplicació de qualsevol d'aquests programes de càlcul exigeix dades experimentals de qualitat extrema (pel que fa a precisió i a exactitud), ja que en cas contrari la potència de càlcul dels ordinadors pot forçar l'ajust amb la inclusió d'alguns resultats aberrants, pot forçar l'acceptació d'espècies anòmales i fins i tot impossibles, que constituïran allò que els anglosaxons anomenen un *artifact*.

En la seva essència més estricta, el problema de l'especiació dels ions metàl·lics en els sistemes aquàtics naturals és l'invers del de la determinació de constants de formació de complexos que acabem de tractar. Tal com ho hem descrit, per a resoldre aquest problema hom disposa de programes de càlcul que, a partir de les concentracions totals dels metalls i dels lligands existents en una solució preparada, més les dades auxiliars complementàries que pot proporcionar una variable mestra o mestressa, permeten calcular per aproximacions successives les constants de formació de tots els complexos presents. Per a resoldre el problema de l'especiació fem ús de les constants d'estabilitat conegudes de tots els complexos que admetem com a presents segons el model químic que hem postulat i, com abans, de les concentracions totals d'ions metàl·lics i lligands existents, trobades experimentalment, per a calcular la concentració de cadascun d'aquests complexos a l'equilibri. En un cas i en l'altre coneixem quins són els ions metàl·lics i els lligands presents: en el primer cas els hem introduït nosaltres mateixos a la solució que volem estudiar; en el segon cas són el resultat d'una anàlisi qualitativa i quantitativa completa de l'aigua problema.

Les diferències essencials entre els dos casos són dues, una relativa a la puresa del sistema, l'altra relativa a la complexitat de les solucions que cal sotmetre a tractament.

a) En el cas de la determinació de les constants de formació les solucions són pures: contenen només els seus components nominals, de cada un dels quals (l'ió metàl·lic, el lligand) l'experimentador ha procurat disposar-ne en la varietat comercial de la màxima

puresa, o s'ha esmerçat ell mateix a purificar cada una d'aquestes. Un dels components, una sal inert emprada per a fixar la força iònica de la solució, que es vol mantenir constant durant tot l'experiment, és present en un excés notable respecte dels reactants: els requeriments relatius a la seva puresa seran, doncs, especialment estrictes. En l'altre cas, el dels sistemes aquàtics naturals, hem de comprendre que són allò que són, que reuneixen una sèrie de propietats (pH, potencial redox, saturació de diòxid de carboni, temperatura, matèria orgànica o inorgànica en suspensió col·loïdal...) que no hauríem de modificar durant el nostre treball si els resultats de les operacions d'especiació han d'ésser aplicables al sistema en el seu estat natural. Això imposa una sèrie de requisits, en primer lloc a les operacions de presa de mostra i de trasllat d'aquesta al laboratori, i en segon lloc a tots els tractaments previs (per exemple a la filtració a través d'un filtre de membrana com l'esmentat abans, per a eliminar la matèria en suspensió).

b) Pel que fa a la complexitat del sistema hem de veure que en el cas de la determinació de constants la solució sol contenir només els dos reactants que formen els complexos objecte d'estudi, o com a màxim un nombre limitat d'ions metàl·lics i de lligands (per exemple, dos lligands i un ió metàl·lic per a estudiar la formació dels complexos mixtos d'aquest) i, a més, un excés ben mesurat de la sal inert de fons, pura. Els lligands que han estat estudiats per les tècniques comentades cobreixen una gran varietat de tipus químics, però en general han estat de pes molecular relativament petit, que rarament ha superat els 500 dalton. En canvi, les mescles d'ions metàl·lics i sobretot les de lligands presents en els sistemes aquàtics de la natura, pol·luïts o no, poden arribar a contenir components diferents molt nombrosos, de manera que hi ha moltes possibilitats que es formin molts complexos diferents. Entre els lligands, hom no pot ignorar els de pesos moleculars mitjans i grans: hi ha lligands macromoleculars tals com els àcids húmics i fúlvics presents en pràcticament tots els sistemes d'aigua dolça. Aquest tipus de lligands macromoleculars heterogenis, anomenats «homòlegs» per Buffle (8), provoquen complicacions addicionals, com hem indicat, ja des del moment de proposar un model, que tractarem posteriorment.

Com que moltes vegades les concentracions d'ió metàl·lic i de lligand són molt petites, resulta afavorida la dissociació en els seus components del complex que es formaria si les concentracions fossin més grans, fins al punt que en molts casos aquest complex no cal

ni tenir-lo en compte. Aquesta simplificació no impedeix que els sistemes, en conjunt, no deixin d'ésser molt complicats. Amb molts ions metàl·lics i molts lligands, les possibilitats de formació de complexos són tantes i tan diverses que la tasca de postular un model acceptable arriba a superar la potència de l'intel·lecte humà o la paciència necessària per a temptejar totes aquelles possibilitats. És la introducció dels ordinadors en el treball diari dels químics allò que ha permès resoldre el problema: cal introduir en una base de dades les constants d'estabilitat de tots els complexos possibles i, en cada cas, les concentracions totals dels ions metàl·lics i dels lligands presents en el medi, i amb un programa de càlcul adequat l'ordinador ens donarà el model macroscòpic que cerquem per al nostre sistema: ens dirà quins són els complexos que, d'acord amb les dades disponibles, es formen en proporció significativa i quines són llurs concentracions.

Resten per discutir, no solament la natura d'aquest programa de càlcul, que per tot el que hem dit fins ara serviria només per a models termodinàmics en equilibri, sinó també totes les qüestions suplementàries que planteja, sense moure'ns de la situació termodinàmica, l'adaptació de les constants de formació dels complexos a les condicions concretes (temperatura, pressió, força iònica) del sistema aquàtic en estudi, i les que plantegen, movent-nos-en, la presència de matèria col·loïdal, amb tots els fenòmens d'adsorció i oclusió que comporta, la presència de matèria orgànica macromolecular, que s'escapa per la seva pròpia natura al tractament termodinàmic, els gasos dissolts, les condicions de contorn, que introdueixen processos cinètics que fan del nostre objecte d'estudi un sistema obert: l'atac d'uns minerals pel sistema, o la precipitació d'uns altres. El sistema aquàtic és un ens molt complicat no subjecte fàcilment a modelització segons lleis senzilles.

Les bases de dades construïdes a partir dels valors de les taules contenen constants d'equilibri que han estat determinades a una temperatura, una pressió i una força iònica especificades. Un programa de modelització geoquímica ha de contenir, doncs, subrutines que permetin calcular, a partir dels valors tabulats, els valors reals de les constants en les condicions reals del problema (32). Per a cap d'aquestes variables hi ha equacions vàlides per a fer aquests càlculs amb una certa exactitud; hom utilitza adaptacions de la llei límit de Debye-Hückel per a la variació amb la força iònica, i adaptacions de la isòbara de Van't Hoff per a la variació amb la temperatura. El primer programa de càlcul que fou proposat per a la mode-

lització en sistemes hidrològics, el de Garrels i Thompson (33), era rigorosament termodinàmic, tenia en compte la presència només de 17 espècies diferents i s'aplicava només a 25 °C. Des d'aleshores han proliferat programes que tenen en compte més i més espècies i que han anat inclouent les complicacions introduïdes pels temes suplementaris indicats abans. Entre aquests programes podem esmentar-ne uns quants, classificats en tres grups, segons llur antiguitat i, paral·lelament, llur complicació:

a) els existents ja vers 1970: WATCHEM (34), HALTAFALL (35), COMICS (36), SEAWAT (37), EQBRAT (38);

b) els apareguts entre 1970 i 1985: SOLMNEQ (39), WATEQ (40) (posteriorment aparegué el WATEQ II i després el WATEQ III), REDEQL (41), MINEQL (42), EQUIL (43), IONPAIR/NOPAIR (44), MIRE (45), GEOCHEM (46), EQ3/6 (47), WATSPEC (48);

c) cap al 1990 s'han introduït: SOLMNEQ 88, WATEQ IV F, PHRQPITZX, MINTEQ (49).

Els models actuals tendeixen a ésser usats en aplicacions crítiques i en aplicacions dirigides a resoldre problemes pràctics més que no pas en investigacions de caràcter científic bàsic o general. Les direccions de la recerca sobre els programes de càlcul s'orienten, en conseqüència, en les direccions que comentem a continuació.

La descripció emprada pels geofísics per a modelar els sistemes hidrològics era basada en un principi en l'*aparellament iònic* o l'*associació iònica* més que no en la química de la complexació, atès que les concentracions de les espècies presents són en general prou baixes per a fer acceptable la idea que es formen només complexos (febles) 1:1. El model senzill d'associació iònica emprat per Garrels i Thompson (derivat del de N. Bjerrum) es demostrà insuficient. S'han emprat altres enfocaments basats en l'ús dels coeficients d'activitat de Debye i Hückel, que en els models d'avui són els més emprats. Per als càlculs a què s'han de sotmetre es fa servir la convenció de Mac Innes, segons la qual, si en una solució aquosa les concentracions de ions clorur i potassi són equimolars, llurs coeficients d'activitat són iguals. Altres programes exploren l'ús dels coeficients d'activitat mitjans de les sals. Algun programa descriu la química dels electròlits mitjançant l'enfocament de la *hidratació iònica*, basat en el treball de Stokes i Robinson (50), que intenta examinar l'especiació dels electròlits segons el grau de solvatació dels ions.

La teoria de la *interacció iònica*, desenvolupada per Pitzer (51) com una branca derivada del treball de Guggenheim (52), ha repre-

sentat la modificació més notable dels esquemes de càlcul dels models químics que s'ha produït en els darrers anys. Aquesta opció utilitza un desenvolupament de l'equació de Debye i Hückel segons els coeficients del virial per a calcular les activitats de les espècies en solucions de força iònica gran. Es basa en el concepte que els ions interactuen electrostàticament en solució i que llurs interaccions són basades en la probabilitat estadística de col·lisió; per això depenen fortament de la força iònica. Aquesta opció és inclosa a tres dels programes de càlcul més emprats actualment, el SOLMNEQ 88, el PHRQPITZ i l'EQ3/6. Avui dia es pren en consideració fins i tot per a estudiar sistemes relativament diluïts.

El model de la interacció iònica és un enfocament de base teòrica que empra dades empíriques per a explicar la complexació i la formació de parells iònics i que descriu la variació concomitant de l'activitat de l'ió lliure amb una sèrie de coeficients del virial definits experimentalment. La introducció d'aquesta opció ha ocasionat algunes dificultats filosòfiques, i altres de tipus pràctic, i continua viva la controvèrsia entre els seus partidaris i els de l'associació iònica, controvèrsia que gira al voltant de temes com el del realisme químic dels resultats obtinguts.

Clarament, la metodologia de la interacció iònica és superior a la dels parells iònics a forces iòniques altes, però es pot emprar també a forces iòniques baixes. Amb aquesta formulació és possible calcular les activitats de molts electròlits fins a concentracions tan altes com 20 *m*. La seva aplicació és limitada per les dades experimentals disponibles, tant pel que fa als elements considerats com pel que fa a l'ajust de les solubilitats de les fases sòlides.

Per a composicions de solucions en les quals els coeficients del virial són ben coneguts, hom pot modelar força bé els límits de contorn minerals, l'activitat iònica de les espècies presents i l'activitat de l'aigua. A partir de les bases de dades existents actualment se n'han fet ja nombroses aplicacions, tals com les de predir les solubilitats de diversos minerals en solucions salines.

Segons l'anàlisi que fan Bassett i Melchior (53) dels programes existents, encara que els més moderns d'aquests han introduït operacions, subrutines i desenvolupaments teòrics diversos, pocs canvis hi han tingut lloc pel que fa a càlculs estàndard com el de l'especiació per a determinar l'activitat iònica, el de la distribució d'espècies redox segons el potencial redox o el valor E_b del sistema, el de la determinació del grau de saturació d'una aigua respecte

certs minerals tabulats prèviament. Entre les subrutines adoptades més modernament podem esmentar les que permeten predir els resultats de la mescla d'aigües diferents, els submodels d'adsorció, la complexació amb lligands orgànics, les valoracions de sòlids o de gasos, la simulació dels cursos de determinades reaccions, l'adhesió a les fases dels contorns, les expressions pseudocinètiques, les expressions de la interacció iònica segons Pitzer, i moltes d'altres. Les subrutines que permeten avaluar transferències de matèria entre fases (la líquida i la sòlida dels contorns) o que permeten la modelització en el transcurs de les reaccions (simulen els canvis de composició de la solució a mesura que s'hi dissolen minerals o que en precipiten sediments) són els avenços més notables que contenen programes moderns com els PHREEQE, PHRQPITZ, EQ3/6, SOLMNEQ 88 i MINTEQ. Malgrat això, tant pel que fa a les transferències de matèria entre fases, com pel que es relaciona amb els efectes de la cinètica de les reaccions químiques presents, el problema de la modelització en els casos de sistemes naturals allunyats de l'estat d'equilibri no està plenament resolt.

La modelació de les reaccions a les interfícies mineral-solució és una altra de les grans qüestions pendents, malgrat que aquest és un tema crític en geoquímica per a entendre la mobilitat dels elements en els sistemes naturals. Els programes moderns van molt més enllà de la simple simulació de les reaccions a les superfícies mitjançant els principis clàssics del bescanvi iònic o de les isoterms de Freundlich i de Langmuir, i es basen en models més complexos com el de la capacítancia constant o com el de la triple capa. Els problemes que planteja l'adsorció, però, són lluny d'estar resolts. De quina manera es distribueix una espècie inorgànica entre diverses fases adsorbents és un tema que resta per resoldre; no s'ha observat que el procés sigui additiu, i la no-idealitat del fenomen es deu indubtablement a les interaccions entre partícules. La situació és encara pitjor si el programa s'ha d'aplicar a temperatures diverses.

Una tercera dificultat amb què xoquen els programes per a l'especiació o la modelització químiques de sistemes aquàtics és la que planteja la presència de matèria orgànica macromolecular, com, per exemple, les substàncies húmiques. Ja en programes primerencs fou reconeguda la necessitat d'incorporar lligands orgànics hidròfils en llurs bases de dades, i això es va fer amb lligands de molècules més o menys senzilles de pes molecular baix, i l'especiació amb aquests lligands era tractada numèricament de manera idèntica a

com ho era amb els lligands inorgànics. Per contra, es demostrà impossible la incorporació de les substàncies húmiques, malgrat ésser tan importants per llur presència ubícua en els sistemes naturals i per ésser un constituent significatiu de les aigües naturals, almenys de les dolces, i també la d'altres lligands macromoleculars. Les raons d'aquesta impossibilitat són diverses: d'una banda, l'estructura de les substàncies húmiques és complexa i variable, fins al punt que no se'n pot definir amb propietat una molècula, per la qual cosa aquestes substàncies no són susceptibles d'ésser tractades per les equacions existents dels coeficients d'activitat. D'altra banda, llurs interaccions amb els ions metàl·lics tenen lloc mitjançant grups funcionals diversos ancorats en posicions diverses d'una mateixa macromolècula. Els metalls s'uneixen a aquests grups amb energies d'enllaç que depenen de la situació del seti coordinant en l'estructura, de la natura química específica del grup funcional de què es tracti, i de la fracció de setis ja complexats prèviament (són els coneguts efecte polifuncional i efecte polielectrolític, dels quals es tracta en altres capítols d'aquest text). En conseqüència, no es disposa de dades termodinàmiques d'aquests composts vàlides per a la modelització. De fet, no se'ls pot aplicar la llei d'acció de masses d'una manera global, sinó només a cada procés individual de complexació en un seti donat, la qual cosa dóna constants de complexació «microscòpiques» diferents d'un seti al següent encara que siguin de la mateixa natura química. Com hem indicat ja, s'intentà resoldre aquestes dificultats substituint la concentració de les substàncies húmiques per les quantitats equivalents de lligands alifàtics o aromàtics de pes molecular petit, l'adjectiu equivalent essent referit aquí als grups coordinants amb els quals es tracta de reproduir la capacitat complexant de la macromolècula. Mescles de lligands ben dosificades que foren proposades contenien àcid salicílic, àcid ftàlic, polifenols diversos, altres composts hidroxicarboxílics o polihidroxílics, amines i imines. Però amb aquest artifici s'ignora la influència dels esmentats efectes polielectrolític i polifuncional. S'ignora també, perquè és gairebé impossible de tenir-lo en compte quantitativament en l'estat actual de la ciència, l'efecte de l'adsorció d'aquestes macromolècules damunt dels col·loides d'hidròxids o d'òxids metàl·lics hidratats, sempre presents en els sistemes aquàtics naturals, i la complexació d'ions metàl·lics per la fracció húmica adsorbida.

Un tema general que preocupa els especialistes quan han d'aplicar algun d'aquests programes és el de la influència que poden tenir

sobre el model final els errors comesos, tant els errors de presa de mostra i de mesura analítica com els errors de càlcul. Com és ben sabut, els mètodes emprats per a recollir les mostres influeixen fortament sobre els resultats analítics; els geoquímics finalment han arribat a convèncer-se que han de parar molta atenció a la presa de mostra i que han d'estandarditzar-ne amb molt detall totes les operacions que inclou i tots els instruments i accessoris que requereix si volen obtenir mostres d'alta qualitat que presentin una variabilitat molt baixa entre elles. Pel que respecta als resultats analítics, generalment el geoquímic utilitza com a criteri de llur qualitat el balanç de càrregues iòniques (la suma de càrregues catióniques ha d'ésser igual a la suma de les càrregues anióniques), la qual cosa no deixa d'ésser una indicació força basta de l'error (com ho és també el criteri de la suma a cent dels percentatges que fan servir alguns analistes). Per a definir rigorosament la magnitud de l'error analític inherent a un resultat cal determinar la precisió de l'anàlisi de cada espècie analitzada, repetint els mesuraments, fent ús de mostres patró o, millor, de mostres «reforçades» amb patrons, i estudiant l'evidència històrica de la manera de treballar del laboratori implicat. És aquesta precisió la que ha d'ésser incorporada a l'esquema de càlcul. La majoria dels procediments de modelització emprats més generalment calculen el balanç de càrregues iòniques, però no tradueixen la informació obtinguda en un error que es pugui arrossegar al llarg dels càlculs subsegüents, ni en la incertesa de l'especiació final que el programa calcula, ni en els resultats de transferència de matèria quan hi ha processos cinètics, que tan difícils són de calcular correctament. Els successius programes WATEQ han incorporat una subrutina, anomenada ERRCALC (54), que permet calcular la propagació al llarg dels càlculs de les desviacions estàndard de les dades analítiques d'entrada i de les dades termodinàmiques emprades. Aquestes dades termodinàmiques, en efecte, poden ésser origen d'errors considerables si no se'n controla la qualitat i l'aplicació al sistema en estudi. Un examen de les taules de constants d'estabilitat de complexos posa de manifest que hi ha diferències importants entre els resultats obtinguts per diferents autors i fins a quin punt és necessària una taula crítica, però l'existent actualment (27) té encara un abast limitat; a la base de dades inherent al programa de càlcul (que, en general, l'operador pot manipular al seu gust, amb el perill d'agreujar encara el problema) només s'hi haurien d'incloure dades avaluades críticament, així com també ho haurien

d'ésser els paràmetres necessaris per a adaptar aquestes dades a noves condicions de temperatura i força iònica.

Es produeixen també errors de càlcul deguts al programa mateix, atribuïbles als criteris de convergència emprats i a la tria inadequada de les equacions paramètriques. En tots aquests programes s'han de resoldre equacions de balanç de matèria i d'acció de masses per a cada component per tal d'obtenir un model de la solució aquosa matemàticament acceptable. Hom pot atribuir una participació mínima en l'error a la formulació matemàtica del programa que serveix per a resoldre les equacions, però té més significació l'error associat al model que el programa usa, basat en hipòtesis relatives a les equacions, els algorismes i les constants emprades per a calcular les magnituds bàsiques com els coeficients d'activitat, els paràmetres del solvent (activitat de l'aigua, constant dielèctrica, densitat...) i llur variació amb la temperatura i la pressió. Cap dels programes més emprats no dona els marges probables de l'error que és conseqüència d'aquestes hipòtesis. Cal, en la pràctica, fer una comparació rigorosa dels resultats simulats amb dades reals per a avaluar la magnitud de l'error present.

Unes altres fonts d'error són el potencial redox i la metastabilitat del sistema. L'error del potencial redox és degut a la incertesa inherent a les mesures de les condicions redox dels sistemes naturals, mesures que, en general, com ja és avui dia acceptat per tothom, no corresponen a l'equilibri per a tots els parells redox presents. Cal evitar l'ús de l'elèctrode de platí i, sobretot, cal evitar introduir com a dades d'entrada les lectures obtingudes amb aquest elèctrode. L'error anomenat de metastabilitat respon al fet que molts sistemes d'aigües superficials no estan en equilibri respecte a molts minerals primaris en contacte, ni a moltes fases semicristal·lines o amorfes, especialment de silicats. Ja hem parlat de les dificultats que es produeixen quan es prenen en consideració processos en què intervenen fases sòlides i condicions de contorn variables amb el temps.

Gran part d'aquestes consideracions procedeixen de l'anàlisi d'un estudi comparatiu dels principals programes de càlcul realitzat conjuntament per llurs autors (55). Una conclusió clara és que cal encara un millorament d'aquests programes perquè es puguin quantificar els errors deguts a totes les causes esmentades i que ells mateixos esdevinguin eines capaces de donar resultats realistes i interpretables.

BIBLIOGRAFIA

1. U. FORSTNER i G. T. W. WITTMANN (1979). *Metal Pollution in the aquatic environment*. Berlín: Springer Verlag.
2. A. J. RUBIN [ed.] (1974). *Aqueous environmental chemistry of metals*. Ann Arbor, Michigan: Ann Arbor Sci.
3. G. F. BAES i R. E. MESMER (1976). *The hydrolysis of cations*. Nova York: Wiley.
4. W. SALOMONS i U. FORSTNER (1984). *Metals in the hydrocycle*. Berlín: Springer Verlag.
5. H. SIGEL [ed.] (1984). *Circulation of metal ions in the environment; Metal ions in biological systems*, vol. 18. Nova York: Marcel Dekker.
6. D. A. DUNNETTE (1992). «Assessing global river water quality: overview and data collection». A: D. A. DUNNETTE i R. J. O'BRIEN [ed.]. *The science of global change: the impact of human activities on the environment*. ACS Symposium Series, núm. 483. Washington: American Chemical Society, 240-259.
7. W. STUMM i J. J. MORGAN (1981). *Aquatic chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibrium in natural waters*. 2a edició. Nova York: Wiley-Interscience, 110-117.
8. J. BUFFLE (1988). *Complexation reactions in aquatic systems: an analytical approach*. Chichester: Ellis Horwood-Wiley, 10-15, 216-303.
9. E. A. JENNE (1979). «Chemical modeling - goals, problems, approaches, and priorities». A: E. A. JENNE [ed.]. *Chemical modeling in aqueous systems: speciation, sorption, solubility, and kinetics*. ACS Symposium Series, núm. 93. Washington: American Chemical Society, 3-21.
10. G. G. LEPPARD (1983) [ed.]. *Trace element speciation in surface waters and its ecological implications*. Nova York: Plenum Press.
11. H. W. NÜRNBERG i T. W. WEST [ed.] (1988). *Methods for the determination of trace metals in natural waters*. Oxford: Blackwell.
12. O. F. X. DONARD i R. RITSEMA (1993). «Hyphenated techniques applied to the speciation of organometallic compounds in the environment». A: D. BARCELÓ [ed.]. *Environmental analysis: techniques, applications and quality assurance*. Amsterdam: Elsevier, 550-606.

13. T. M. FLORENCE (1977). «Trace metal species in fresh waters». *Water Research*, **11**, 681-687.
14. T. M. FLORENCE (1982). «The speciation of trace elements in water». *Talanta* **29**, 345-364; *Anal. Chim. Acta*, **141**, 73-79.
15. T. M. FLORENCE i G. E. BATLEY (1976). «Trace metal species in sea-water, I: Removal of trace metals from sea-water by a chelating resin». *Talanta*, **23**, 179-186.
16. T. M. FLORENCE i G. E. BATLEY (1980). «Chemical speciation in natural waters». *CRC Critical Revs. in Anal. Chem.*, **9**, 219-296.
17. T. M. FLORENCE i G. E. BATLEY (1977). «Determination of the chemical forms of trace metals in natural waters, with special reference to copper, lead, cadmium and zinc». *Talanta*, **24**, 151-158.
18. W. F. PICKERING (1986). «Metal ion speciation: soils and sediments (a review)». *Ore Geology Revs.*, **1**, 83-146.
19. J. BJERRUM (1941). *Metal ammine formation in aqueous solution*. Copenhagen: Haase and Son.
20. G. SCHWARZENBACH i H. ACKERMANN (1952). *Helv. Chim. Acta*, **35**, 485; G. SCHWARZENBACH, R. GUT i G. ANDEREGG (1954). *Helv. Chim. Acta*, **37**, 937.
21. L. G. SILLÉN (1965). *Ark. Kemi*, **24**, 431.
22. L. G. SILLÉN (1963 i 1964). *Acta Chem. Scand.*, **16** (1963), 152; *ibid.*, **18** (1964), 1085.
23. L. G. SILLÉN. A. M. SEARS (1961) [ed.]. *Oceanography*. Washington: Am. Assoc. Advanc. Sci.; Londres: Balley, 550-581.
24. E. CASASSAS (1992). «Estudi de les reaccions de complexació en solució mitjançant tècniques voltamperomètriques en presència d'adsorció electròdica». *Memorias de la Real Academia de Ciencias y Artes de Barcelona* (3.^a època), **51**, 1-62.
25. L. G. SILLÉN i A. E. MARTELL (1964 i 1971). «*Stability constants*». Spec. Publ., 17. Londres: Chemical Society; «*Stability constants, 1st Supplement*». Spec. Publ., 25. Londres: Chemical Society.
26. *Stability constants of metal ion complexes. Part A: Inorganic complexes* (1982). Oxford: Pergamon. D. D. PERRIN (1979). *Stability constants of metal ion complexes. Part B: Organic ligands*. Oxford: Pergamon.
27. A. E. MARTELL i R. M. SMITH (1974, 1976, 1977 i 1982). *Critical stability constants*. Vol. I: *Amino-acids*. Vol. III: *Other or-*

- ganic ligands*. Vol. V: *First Supplement*. R. M. SMITH i A. E. MARTELL. *Critical stability constants*. Vol. II: *Amines*. Vol. IV: *Inorganic Complexes*. Nova York: Plenum Press.
28. E. CASASSAS, R. TAULER i M. FILELLA (1986). «A critical comparison of computer programs for the potentiometric determination of stability constants». *Anal. Chim. Acta*, **191**, 399-411; «Assessment of the result obtained from different computer programs applied to potentiometric complexation data». *Anal. Chim. Acta*, **191**, 413-423.
 29. A. SABATINI, A. VACCA i P. GANS (1974 i 1976). *Talanta*, **21**, 53; *Inorg. Chim. Acta*, **18**, 237.
 30. P. GANS, A. VACCA i A. SABATINI (1985). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1195.
 31. D. J. LEGGETT (1985). *Computational methods for the determination of formation constants*. Nova York: Plenum Press.
 32. E. CASASSAS (1988). *Especiació química: diccionari de programes*. Universitat de Barcelona, 62 pp. [Apunts d'un curs de doctorat].
 33. R. M. GARRELS i M. E. THOMPSON (1962). *Am. J. Sci.*, **260**, 57-66.
 34. I. BARNES i F. E. CLARKE (1969). «Chemical properties of groundwaters and their encrustation effects on wells». *U. S. Geol. Survey Prof. Paper 498-D*, 58 pp.
 35. N. INGRI, W. KAKOLOWICZ, L. G. SILLÉN i B. WARNQUIST (1967). «High-speed computers as a supplement of graphical methods. V. HALTAFALL, a general program for calculating the composition of equilibrium mixtures». *Talanta*, **14**, 1261-1286.
 36. D. D. PERRIN (1965). «Multiple equilibria in assemblages of metal ions and complexing species: a model for biological systems». *Nature*, **206**, 170-171.
 37. G. M. LAFON (1967). «Some quantitative aspects of the chemical evolution of the oceans». *Ph. D. Thesis*. Evanston, II: Northwestern Univ., 136 pp.
 38. D. F. DETAR (1969). *Computer programs for chemistry*. Vol. 2. Nova York: Benjamin, 260 pp.
 39. Y. K. KHARAKA i I. BARNES (1973). «SOLMNEQ, solution-mineral equilibrium computations». *U. S. Geol. Survey Water-Res. 73-002, (NTIS Tech. Report PB-215-899)*. Springfield, VA, 82 pp.

40. A. H. TRUESDELL i B. F. JONES (1973 i 1974). «WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibria of natural waters». *U. S. Geol. Survey J. Res.*, 2 (1974), 233-274; *NTIS Technical Report PB2-20464*. Springfield, VA, 1973, 77 pp.
41. F. M. M. MOREL i J. A. MORGAN (1972). «A numerical method for computing equilibria in aqueous chemical systems». *Environm. Sci. Technol.*, 6, 58-67.
42. J. G. WESTALL, J. L. ZACHARY i F. M. M. MOREL (1976). «MINEQL, a computer program for the calculation of chemical equilibrium composition of aqueous systems». *Technical Note Nr. 18*, Cambridge, MA: Water Quality Lab., Dept. Civ. Engineering, MIT, 91 pp.
43. I.T.P. i G. H. NANCOLLAS (1972). «EQUIL, a computational method for the calculation of solution equilibria». *Anal. Chem.*, 44, 1940-1950.
44. J. THRAILKILL (1970). «Solution geochemistry of the water of limestone terrains». *Univ. Kentucky Water Resour. Inst., Res. Rept. 19*, 125 pp.
45. G. R. HOLDREN (1977). «Distribution and behavior of manganese in the interstitial waters of Chesapeake Bay sediments during early diagenesis». *Ph. D. Thesis*. Baltimore, MD: The John Hopkins Univ., 191 pp.
46. S. V. MATTIGOD i G. SPOSITO (1979). «Chemical modeling of trace metal equilibria in contaminated soil solution using the computer program GEOCHEM». A: E. A. JENNE [ed.]. *Chemical modeling in aqueous systems. ACS Symposium Series*, núm. 93. Washington: American Chemical Society, 837-856.
47. T. J. WOLERY «Some chemical aspects of hydrothermal processes at mid-oceanic ridges: a theoretical study». *Ph. D. Thesis*. Evanston, IL: Northwestern Univ.
48. T. M. L. WIGLEY (1977). «WATSPEC, a computer program for determining the equilibrium speciation of aqueous solutions». *Brit. Geomorph. Res. Group, Techn. Bull.*, núm. 20, 48 pp.
49. A. R. FELMY, D. GIRVIN i E. A. JENNE (1984). *MINTEQA, a computer program for calculating aqueous geochemical equilibria*. U. S. Environm. Prot. Agency.
50. R. H. STOKES i R. A. ROBINSON (1948). *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1870-1878.

51. K. S. PITZER (1973). *J. Phys. Chem.*, **77**, 268-277.
52. E. A. GUGGENHEIM (1935). *Phil Mag.*, **19**, 588.
53. R. L. BASSETT i D. C. MELCHIOR (1990). «Chemical modeling of aqueous systems: an overview». A: D. C. MELCHIOR i R. L. BASSETT [ed.]. *Chemical modeling in aqueous systems II. ACS Symposium Series*, núm. 416. Washington: American Chemical Society, 1-14.
54. J. W. BALL, E. A. JENNE i D. K. NORDSTROM (1979). «ERR-CALC». A: E. A. JENNE [ed.]. *Chemical modeling in aqueous systems. ACS Symposium Series*, núm. 93. Washington: American Chemical Society, 825-829.
55. D. K. NORDSTROM, L. N. PLUMMER, T. M. WIGLEY, T. J. WO-LERY, J. W. BALL, E. A. JENNE, R. L. BASSETT, D. A. CRERAR, T. M. FLORENCE, B. FRITZ, M. HOFFMAN, G. R. HOLDREN, G. M. LAFON, S. W. MATTIGOD, R. E. MCDUFF, F. MOREL, M. M. REDDY, G. SPOSITO i J. THRAILKILL. «A comparison of computerized chemical methods for equilibrium calculations in aqueous systems». Al volum citat a la ref. 9, 858-892.