

~~9. Pro. 24/83~~
T 10/61

UNIVERSIDAD DE GRANADA
Facultad de Ciencias
Fecha ... 29/11/01
ENTRADA NUM. ... 4666

**CONTAMINACIÓN DE SUELOS POR EL VERTIDO
DE UNA MINA DE PIRITA (AZNALCÓLLAR, ESPAÑA)**

***POLLUTION OF SOILS BY THE SPILL
OF A PYRITE MINE (AZNALCÓLLAR, SPAIN)***

UNIVERSIDAD DE GRANADA

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA GRANADA
N.º Documento _____
N.º Copia _____



BIBLIOTECA UNIVERSITARIA GRANADA
N.º Documento 613380564
N.º Copia 16370740

DEPARTAMENTO DE EDAFOLOGÍA Y QUÍMICA AGRÍCOLA

FACULTAD DE CIENCIAS

Francisco José Martín Peinado



UNIVERSIDAD DE GRANADA

DEPARTAMENTO DE EDAFOLOGÍA Y QUÍMICA AGRÍCOLA

**Contaminación de suelos por el vertido de una mina
de pirita (Aznalcóllar, España)**

*Pollution of soils by the spill of a pyrite mine
(Aznalcóllar, Spain)*

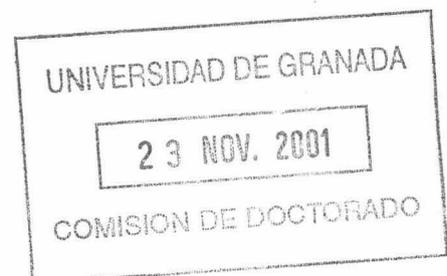
Memoria que para optar al grado de Doctor presenta

Francisco José Martín Peinado

D. Mariano Simón Torres, Profesor Titular de Edafología de la Universidad de Granada, como director del trabajo da el visto bueno a la presente Memoria de Tesis Doctoral.

Fdo.: Mariano Simón Torres

Granada, 2001



AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer este trabajo al Dr. D. Mariano Simón. El entusiasmo, entrega y dedicación que ha derrochado en esta investigación ha posibilitado la realización del mismo. Personas como él permiten que se avance, no sólo en el conocimiento de áreas científicas concretas, sino, tanto o más importante, favorecen el desarrollo humano de los que, como yo, hemos tenido la suerte de relacionarnos con él.

La realización de esta tesis es sólo uno de los resultados obtenidos del trabajo en equipo de todo el personal del Departamento de Edafología y Química Agrícola de la Facultad de Ciencias, al que me siento realmente orgulloso de pertenecer. Quisiera agradecer al Dr. D. José Aguilar su confianza depositada, su interés y entusiasmo nos ha animado a todos a seguir adelante; al Dr. D. Carlos Dorronsoro, al que me siento realmente afortunado de conocer, tanto a nivel investigador como personal; a la Dra. D^a Inés García, por su aliento y empuje, que fue uno de los principales motores que nos hizo embarcarnos a todos en esta aventura de Aznalcóllar; al Dr. D. Juan Fernández, por su colaboración; a la Dra. D^a Emilia Fernández, su “energía” positiva me ha animado a seguir adelante; a la próxima doctora Irene Ortiz, compañera de fatigas, que ha trabajado codo con codo en este proyecto, a la vez que realizaba su tesis sobre “paleosuelos”; a D^a Manuela Rodrigo, su capacidad de trabajo y disposición personal han contribuido de manera importante a esta memoria; a D^a Encarnación Ramírez, por su rapidez y eficiencia en la realización del “papeleo”. La labor de todas estas personas, además de haber posibilitado esta investigación, supone un ejemplo a seguir a la hora de acometer un proyecto de las características del que nos ha ocupado, y del que me he sentido orgulloso de haber podido participar.

Hago extensivo mi agradecimiento a todo el Departamento de Edafología y Química de la Universidad de Granada, en el que he desarrollado mi doctorado, y del que he obtenido su apoyo en todo momento.

Agradecer a mi mujer, Adeli, todo el apoyo y confianza prestado, así como el haber soportado, durante la mayor parte de este trabajo, la mayoría de las pesadas cargas domésticas (un beso); a mis hijos, Manuel y Marta, que, unas veces voluntaria y otras involuntariamente me han hecho “desconectar” para poder seguir trabajando, sus risas me han empujado en los momentos difíciles (besos).

A mi madre, de la que he aprendido muchas cosas de las que todavía me sigo dando cuenta; a mi padre, por su estar ahí, en la distancia; a mis hermanos y abuelos.

Finalmente agradecer a la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía que, por medio de su Programa de recuperación de la cuenca del Guadamar, ha posibilitado la realización de esta memoria.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	
1.1 La mina de Aznalcóllar	11
1.2 La balsa de acumulación de estériles	14
1.3 Procesos de oxidación de la pirita	15
1.4 Estado previo al accidente	19
2. LOCALIZACIÓN Y FACTORES FORMADORES DE LA ZONA AFECTADA	
2.1 Localización	23
2.2 Clima	24
2.3 Vegetación.....	27
2.4 Relieve	29
2.5 Geología	30
2.6 Hidrología	33
3. EL ACCIDENTE	
3.1 Efectos y actuaciones inmediatos	35
3.1.1 Aguas superficiales	37
3.1.2 Aguas subterráneas	37
3.1.3 Suelos	37
3.2 Efectos y actuaciones a corto plazo	39
3.2.1 Aguas superficiales	39
3.2.2 Aguas subterráneas	39
3.2.3 Aire.....	40
3.2.4 Vegetación y fauna.....	40
3.2.5 Suelos	41
3.3 Actuaciones a largo plazo	43
4. OBJETIVOS	45
5. MATERIALES Y MÉTODOS	
5.1 Toma de muestras	47
5.2 Suelos afectados	50
5.3 Técnicas analíticas	50
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
6.1 Propiedades de los suelos.....	55
6.1.1 Estado previo al accidente	55
6.1.2 Evolución de las propiedades en el tiempo	61
6.2. Cobre y sus formas	65
6.2.1 Introducción.....	65
6.2.2 Contenido total en cobre en los suelos afectados por el vertido (CuT).....	66
6.2.3 Formas de cobre extraíbles	69
6.2.4 Evolución de la contaminación de Cu en el tiempo.....	75

6.2.5	Relación de las formas de cobre con las propiedades de los suelos en 1999	79
6.2.6	Superficie que supera los niveles críticos en CuT y CuA	80
6.2.7	Conclusiones	81
6.3	Cinc y sus formas	89
6.3.1	Introducción	89
6.3.2	Contenido total en cinc en los suelos afectados por el vertido (ZnT)	90
6.3.3	Formas de cinc extraíbles	93
6.3.4	Evolución de la contaminación de Zn en el tiempo	99
6.3.5	Relación de las formas de cinc con las propiedades de los suelos en 1999	104
6.3.6	Superficie que supera los niveles críticos en ZnT y ZnA	105
6.3.7	Conclusiones	106
6.4	Cadmio y sus formas	113
6.4.1	Introducción	113
6.4.2	Contenido total en cadmio en los suelos afectados por el vertido (CdT)	114
6.4.3	Formas de cadmio extraíbles	117
6.4.4	Evolución de la contaminación de Cd en el tiempo	123
6.4.5	Relación de las formas de cadmio con las propiedades de los suelos en 1999	127
6.4.6	Superficie que supera los niveles críticos en CdT y CdA	128
6.4.7	Conclusiones	129
6.5	Arsénico y sus formas	135
6.5.1	Introducción	135
6.5.2	Contenido total en arsénico en los suelos afectados por el vertido (AsT)	136
6.5.3	Formas de arsénico extraíbles	139
6.5.4	Evolución de la contaminación de As en el tiempo	145
6.5.5	Relación de las formas de arsénico con las propiedades de los suelos en 1999	149
6.5.6	Superficie que supera los niveles críticos en AsT y AsA	150
6.5.7	Conclusiones	151
6.6	Plomo y sus formas	157
6.6.1	Introducción	157
6.6.2	Contenido total en plomo en los suelos afectados por el vertido (PbT)	158
6.6.3	Formas de plomo extraíbles	161
6.6.4	Evolución de la contaminación de Pb en el tiempo	166
6.6.5	Relación de las formas de plomo con las propiedades de los suelos en 1999	170
6.6.6	Superficie que supera los niveles críticos en PbT y PbA	171
6.6.7	Conclusiones	172
6.7	Talio y sus formas	179
6.7.1	Introducción	179
6.7.2	Contenido total en talio en los suelos afectados por el vertido (TIT)	180
6.7.3	Formas de talio extraíbles	183

6.7.4 Evolución de la contaminación de Tl en el tiempo	187
6.7.5 Relación de las formas de talio con las propiedades de los suelos en 1999	190
6.6.6 Superficie que supera los niveles críticos en TIT y TIA	191
6.7.7 Conclusiones	192
7 CONSIDERACIONES GENERALES	199
7.1 Contaminación total	199
7.1.1 Superficie que supera los niveles críticos en elementos totales en ambos muestreos (0-10 cm).....	202
7.2 Formas solubles	204
7.2.1 Distribución de los elementos en profundidad	205
7.2.2 Superficie que supera los niveles críticos en elementos solubles en ambos muestreos (0-10 cm)	207
7.3 Formas extraíbles con CaCl ₂	209
7.4 Formas específicamente extraíbles con ácido acético (AC), EDTA y oxálico-oxalato (OX)	211
7.5 Análisis conjunto de elementos	212
8 CONCLUSIONES	215
9 BIBLIOGRAFÍA	219

1. INTRODUCCIÓN

El presente trabajo surge como consecuencia del “desastre ecológico de Aznalcóllar” provocado por la rotura, el 25 de Abril de 1998, de la balsa de acumulación de estériles de la mina de Aznalcóllar; el cual vertió a los ríos Agrio y Guadiamar unos $6 \times 10^6 \text{ m}^3$ de lodos y aguas con alto contenido en elementos tóxicos.

El interés, tanto a nivel nacional como internacional, que provocó este accidente fue debido a su magnitud, no conocida hasta ese momento en la historia de nuestro país, y a su proximidad al Parque Nacional de Doñana (declarado por la UNESCO en 1981 como “Reserva de la Biosfera”) al que llegó a afectar de forma directa muy levemente. El fuerte impacto público que generó, provocó la movilización generalizada de los entes políticos, sociales y científicos que, con carácter de urgencia, se pusieron en marcha para paliar los efectos del vertido y proponer medidas regeneradoras en todos los ámbitos implicados. La inmediata toma de decisiones y la rápida actuación de todos los organismos implicados fueron decisivas a la hora de minimizar los efectos, considerados en un principio como “catastróficos”, sobre el medio ambiente y el desarrollo socio-económico de la zona afectada.

Dentro del ámbito de la contaminación de suelos, la incidencia de fenómenos como el que nos ocupa, en el que se ven implicados una gran cantidad de elementos contaminantes no es, por desgracia, anecdótica; ya que tales problemas están asociados de una forma casi inevitable a cualquier tipo de explotación minera. Lo relevante de este acontecimiento fue, además de la rapidez con que se produjo el evento y las grandes dimensiones del mismo, las impresionantes medidas de limpieza, regeneración y remediación de suelos que se pusieron en marcha, junto con la velocidad en la aplicación de las mismas, inusuales en la historia medioambiental de nuestro país.

1.1 LA MINA DE AZNALCÓLLAR

Desde el punto de vista geológico, la mina de Aznalcóllar se sitúa dentro de la zona más externa del Macizo Ibérico o Hespérico que se denomina Zona Surportuguesa (Fig. 1.1.1) Está constituida exclusivamente por materiales posteriores al Devónico medio, limitados al norte por la Zona Ossa-Morena, perteneciente al macizo Ibérico, y al sur por los afloramientos terciarios y cuaternarios de la cuenca del Guadalquivir.

En esta zona se encuentra la “Faja de sulfuros polimetálicos del S.O. ibérico”. Se trata de una franja de 235 km de longitud y 35-40 km de anchura que, con dirección E-O en España y O-NO en Portugal, va desde las proximidades de Sevilla (España) hasta las de Grândola (Portugal) (C.E.I., 1985). Es una provincia metalogénica en la que se conocen más de 75 masas mineralizadas de sulfuros polimetálicos con predominio de la piritita, que han sido explotadas desde antes de los romanos.

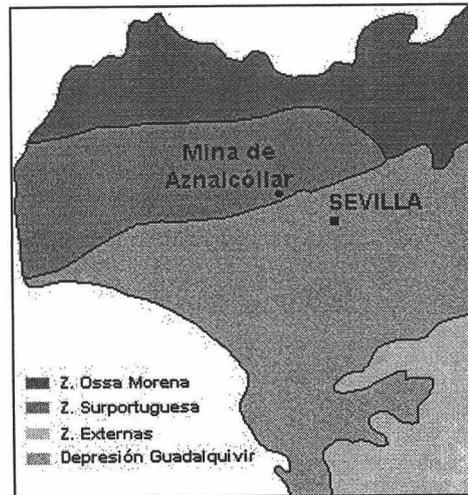


Figura 1.1.1 Localización geológica de la mina.

Figure 1.1.1 Geological location of the mine.

Desde el punto de vista estratigráfico, la Faja Pirítica se divide en 3 grandes conjuntos que, según Schermerhörn (1971) son:

- *Filitas, cuarcitas y calcoesquistos dominantes, con la presencia ocasional de conglomerados y calizas, del Devónico.*
- *Complejo volcano-sedimentario, compuesto por pizarras, chert, grauvacas, cuarcitas, calizas, rocas volcánicas ácidas y básicas, sulfuros y manganeso, del Carbonífero inferior (Tournasiense-Viseense)*
- *Facies "Culm", formadas fundamentalmente por grauvacas y pizarras del Carbonífero inferior (Viseense superior-Namuriense)*

Las mineralizaciones susceptibles de explotación están asociadas al complejo volcano-sedimentario y más concretamente a una serie volcánica ácida que aparece en forma de grandes masas lenticulares, estratiformes o estrato-ligadas, con gran variedad mineralógica (Tabla 1.1.1). Acompañando a estos minerales aparecen numerosos metales traza (Mn, Cd, Ag, Bi, Hg, Cr, Ni, Tl, etc.) La ganga dominante de estos depósitos es el cuarzo. Las monteras oxidadas (gossan) resultan en ocasiones enriquecidas en contenidos de oro y plata. Estos depósitos constituyen una de las reservas metálicas más importantes del oeste de Europa.

El distrito minero de Aznalcóllar tiene unas reservas superiores a las 130 Mt de sulfuros masivos. La explotación de la mina fue autorizada por el Ministerio de Industria en el año 1975. La nueva cortada activa, localizada a 1 kilómetro de la original, se abrió en 1996 y se denomina "Los Frailes". Esta nueva explotación tiene un potencial estimado de 50 millones de toneladas de mineral, con una producción anual de 400.000 toneladas de concentrado. Las especies minerales productivas más importantes son la Pirita (83.1%), la Esfalerita (5.4%), la Galena (2.1%), la Calcopirita (1.4%) y la

Arsenopirita (0.9%), considerándose el resto (7.1%) como minerales no productivos (Almodóvar, 1998)

Mineral	Composición
Pirita	FeS ₂
Esfalerita	ZnS
Galena	PbS
Calcopirita	CuFeS ₂
Arsenopirita	AsFeS
Casiterita	SnO ₂
Tetraedrita	Sb ₄ (Cu,Fe,Zn,Ag) ₁₂ S ₁₃
Bourbonita	SbPbCuS ₃
Magnetita	Fe ₃ O ₄
Hematites	Fe ₂ O ₃
Pirrotita	Fe _{1-x} S
Boulangierita	SbPb ₅ S ₁₁
Estannita	Cu ₂ FeSnS ₄

Tabla 1.1.1 Principales minerales presentes en la Faja de sulfuros polimetálicos de S.O. ibérico.

Table 1.1.1 Main minerals of the polymetallic sulphide belt in the S.W. of the Iberian Peninsula.

La composición elemental de los principales metales presentes en los minerales extraídos se muestra en la Tabla 1.1.2; siendo mayoritarios el azufre, hierro, cinc, plomo, arsénico, cobre y antimonio (Pinedo, 1963)

Elemento	mg g ⁻¹	Elemento	mg g ⁻¹
S	420.0 - 470.0	Cd	0.050 - 0.125
Fe	410.0 - 430.0	Ag	0.050 - 0.080
Zn	26.0 - 49.4	Bi	0.060 - 0.080
Pb	18.0 - 27.0	Tl	0.050 - 0.070
As	2.7 - 6.0	Cr	0.050 - 0.060
Cu	2.5 - 4.5	Hg	0.035 - 0.050
Sb	0.8 - 1.2	Ni	0.015 - 0.020

Tabla 1.1.2 Composición elemental de los principales metales en los minerales extraídos.

Table 1.1.2 Elemental composition of the main metals in the extracted minerals.

El proceso extractivo que sufren los materiales de la mina puede resumirse en los siguientes pasos: a) extracción mineral sobre el terreno por medios mecánicos, consistente en la retirada del suelo y la roca presentes hasta alcanzar la mena y en la fragmentación de ésta mediante explosiones y maquinaria pesada; b) molienda muy intensa de la mena ($K_{80} = 20 \mu\text{m}$) necesaria fundamentalmente para liberar la esfalerita finamente diseminada en la matriz pirítica (APIRSA, 1979); c) lavado y acondicionamiento de las superficies mediante tratamiento con SO₂ gaseoso y lechada de cal; d) finalmente se separan los sulfuros metálicos valiosos del resto de sulfuros (pirita fundamentalmente) mediante flotación diferencial a distintos valores de pH. En la actualidad, en el proceso de beneficiación mineral se obtienen los siguientes porcentajes de elementos explotados: Zn (3.81%), Pb (2.17%), Cu (0.35%), As (0.50%). En

menores cantidades, las menas extraídas en el yacimiento poseen Sb (300-500 ppm), Ag (60 ppm) y Cd (30 ppm)

En todo el proceso extractivo se requieren grandes cantidades de agua que se toman de una presa de regulación del río Agrio. Estas aguas se contaminan en los procesos de flotación, lixiviado y extracción de metales. Una parte de las mismas son tratadas antes de ser vertidas nuevamente al río Agrio y, otra parte, son almacenadas en una balsa de acumulación junto con los residuos sólidos generados en el proceso. La rotura de la pared de una de estas balsas fue la que dio lugar al accidente en cuestión.

1.2 LA Balsa de ACUMULACIÓN DE ESTÉRILES

La gran cantidad de aguas y lodos que se generan en el proceso de extracción de la mina de Aznalcóllar, se almacenan en una balsa de enormes dimensiones situada en el límite entre los términos municipales de Aznalcóllar y Sanlúcar la Mayor, en el margen derecho del río Agrio, a unos 2 kilómetros de su confluencia con el río Guadiamar (Fig. 1.2.1)

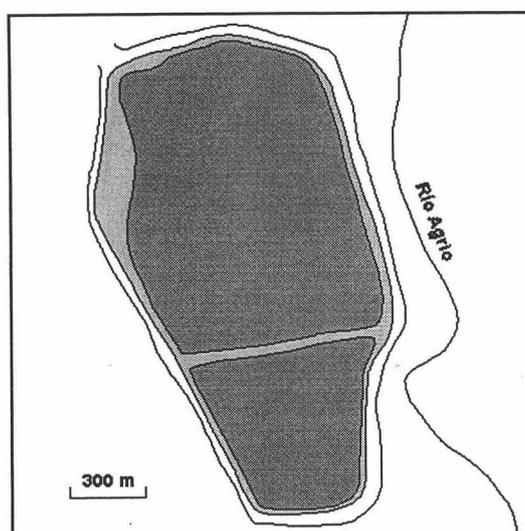


Figura 1.2.1 Balsa de acumulación de estériles de la mina de Aznalcóllar.

Figure 1.2.1 Holding pond of the waste of the Aznalcollar mine.

La balsa tiene forma de polígono irregular con una longitud máxima de unos 2 km y una anchura máxima de 1 km aproximadamente. La superficie total que ocupa es de unas 150 hectáreas y se encuentra dividida en 2 vasos separados por un dique. El vaso superior, localizado más al norte, tiene una superficie de unas 110 ha, mientras que el inferior sólo tiene unas 40 ha.

La composición de los estériles almacenados está dominada por piritita (85-90%), con cantidades menores de otros sulfuros metálicos. Las cantidades de los principales elementos en estos estériles se muestran en la Tabla 1.2.1 (Alastuey *et al*, 1999). Los metales presentes son los mismos que dominan en las especies extraídas (Tabla 1.1.2), aunque algunos aparecen en cantidades más reducidas como consecuencia del proceso de beneficiación.

Elemento	mg g ⁻¹	Elemento	mg g ⁻¹
S	440.0 - 460.0	Cd	0.030 - 0.040
Fe	400.0 - 420.0	Ag	0.030 - 0.035
Zn	8.0 - 11.0	Bi	0.050 - 0.070
Pb	8.0 - 10.0	Tl	0.040 - 0.060
As	5.0 - 6.0	Cr	0.050 - 0.060
Cu	1.8 - 2.2	Hg	0.025 - 0.035
Sb	0.5 - 0.8	Ni	0.015 - 0.020

Tabla 1.2.1 Composición elemental de los estériles almacenados.

Table 1.2.1 Elemental composition of the collected wastes.

El proyecto definitivo de 1978 contemplaba la construcción de la balsa cuya pared o dique se iría recreciendo en un total de 20 fases, hasta alcanzar una altura total de 25 metros. En el momento del accidente el dique se encontraba en su fase 16, llegando a una altura de 21 metros en su parte más alta (C.M.A. 1999a). La construcción de la misma corría a cargo, desde 1989, de la propia empresa de explotación Boliden APIRSA. En alguna de las fases de recrecida se utilizó ocasionalmente material de la propia balsa (Grimalt *et al*, 1999)

En 1995 un trabajador de la empresa (Aguilar Campos, 1995) presentó un informe a la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía, en el que describe varios problemas relacionados con las tareas de recrecida del dique. Entre ellos destaca las malas condiciones estructurales y la ausencia de una adecuada impermeabilización, así como daños en el dique producidos como consecuencia de la formación de olas por la acción del viento.

Como resultado de esta denuncia y a requerimiento de la citada Consejería, durante 1996 se presentan dos informes (uno de la propia empresa minera a través de GEOCISA y otro del I.T.G.E.) en los que se indica que el coeficiente de estabilidad de la balsa es el adecuado. El 20 de abril de 1998, cinco días antes del accidente, Boliden remite a la Delegación de Trabajo e Industria el informe referente al año 1997 elaborado por GEOCISA, en el que se indica que el dique se comporta de forma correcta y no presenta indicio alguno de inestabilidad.

1.3 PROCESOS DE OXIDACIÓN DE LA PIRITA

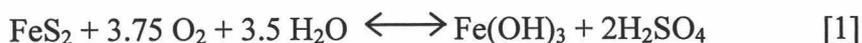
Los sulfuros son sales del ácido sulfhídrico (H₂S) compuestas de uno o más átomos metálicos y uno o más átomos de azufre. Los metales más frecuentes en estos compuestos son Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Zn, Hg y Pb, pudiendo ser sustituido el azufre por algunos elementos muy afines tales como As, Sb, Bi, Se y Te. Se caracterizan por su aspecto metálico, un peso específico elevado y conductividad eléctrica. Constituyen los yacimientos económicamente más importantes de la Tierra.

Como se ha visto en los apartados anteriores, el principal mineral almacenado en la balsa de acumulación de la mina de Aznalcóllar es la pirita; por tanto, su alteración y reacción con el medio, así como la velocidad de actuación de los procesos de oxidación

implicados, condicionan en gran medida el grado y velocidad de contaminación de los suelos afectados.

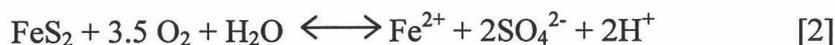
La pirita se puede presentar en más de 60 formas cristalinas diferentes, siendo las del sistema cúbico las más frecuentes. Posee una dureza de 6 a 6.5, una densidad de 5-5.2 y se define como un mineral duro, muy pesado y muy frágil. Se utiliza principalmente para la obtención de ácido sulfúrico, como polvo de pulir, como mena de hierro y como base para pigmentos de coloración roja o marrón.

Su alteración es un proceso biogeoquímico complejo en el que participan reacciones de hidratación, hidrólisis y oxidación, así como procesos catalíticos microbianos. La velocidad de oxidación depende de la temperatura, pH, Eh, humedad relativa y área superficial de la pirita reactante (Nordstrom, 1982, 2000; Nordstrom y Alpers, 1999). Estos procesos se describen de forma muy simplificada mediante la reacción [1] propuesta por Stumm y Morgan (1981), generándose una fuerte acidificación del medio que puede traducirse en que por cada mol de pirita se generan dos moles de ácido sulfúrico.



En esta reacción se aprecia que el oxígeno y el agua son los elementos “a priori” necesarios para la oxidación de la pirita, que tanto el azufre como el hierro ferroso de la pirita están sujetos a oxidación, y que los productos finales incluyen hierro oxidado (insoluble) y ácido sulfúrico.

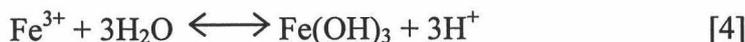
La reacción [1] comprende en realidad una secuencia de reacciones. El primer paso a considerar en esta secuencia sería la liberación de hierro ferroso con la consiguiente acidificación del medio, produciéndose 2 moles de H^+ por cada mol de pirita:



El Fe^{2+} liberado pasa en condiciones oxidantes a Fe^{3+} consumiendo uno de los moles de H^+ generados en la reacción anterior y donde el O_2 vuelve a ser un factor limitante.



Si los valores de pH se mantienen por encima de 4.5 (por ejemplo en medios carbonatados), el hierro férrico precipita como hidróxido generando todavía más acidez en el medio.



El resultado total de la oxidación de la pirita bajo estas condiciones (reacciones [2], [3] y [4]) genera una fuerte acidificación del medio que se puede expresar en que, por cada mol de pirita oxidada se producen 4 moles de H^+ .

Si la acidez provocada por la oxidación de la pirita mantiene el pH por debajo de 4.5, bien porque el medio no sea capaz de neutralizarla, o bien porque las condiciones

sean reductoras ($Eh < 500$ mV), la precipitación del Fe^{3+} como hidróxidos no es completa y actúa como oxidante de la pirita. De hecho, a $pH < 3$ el Fe^{3+} es considerado como el único agente oxidante de estos sulfuros, incluso en condiciones de $Eh > 500$ mV (Nordstrom, 1982). La ecuación [5] esquematiza esta última reacción:



Esta reacción de oxidación es mucho más rápida que las anteriores y genera una acidez mucho más elevada (16 moles de protones por cada mol de pirita). Por tanto, en condiciones ácidas, la oxidación de la pirita está condicionada por el Fe^{3+} que, a su vez, depende del paso de Fe^{2+} a Fe^{3+} y, éste, de la disponibilidad de oxígeno.

La oxidación de los sulfuros en condiciones superficiales es generalmente lenta, salvo cuando interviene el Fe^{3+} , lo cual sólo ocurre en medios fuertemente acidificados ($pH < 3.5$). Estas reacciones se aceleran enormemente en presencia de bacterias, pudiendo llegar a multiplicar por 10^5 ó 10^6 las velocidades normales de oxidación (Lacey y Lawson, 1979)

La principal bacteria que participa en la oxidación, tanto del hierro como del azufre, es el *Thiobacillus ferrooxidans*, actuando de forma preferente en el rango de pH entre 1 y 3.5. Con menor incidencia se han descrito también el *Leptospirillum ferrooxidans* y el *Thiobacillus thiooxidans*, que participan en los procesos de oxidación del hierro y del azufre respectivamente (Bigham y Nordstrom, 2000). Estos microorganismos producen enzimas que catalizan las reacciones de oxidación, incrementando la velocidad de acidificación del medio y pudiendo actuar hasta el total agotamiento de la pirita.

Teniendo en cuenta lo anterior, en líneas generales, la velocidad de oxidación de la pirita se incrementa con el aumento de las bacterias catalizadoras, la concentración de oxígeno, la presión parcial de agua, el potencial red-ox, la temperatura y el área superficial (Monterroso, 1995)

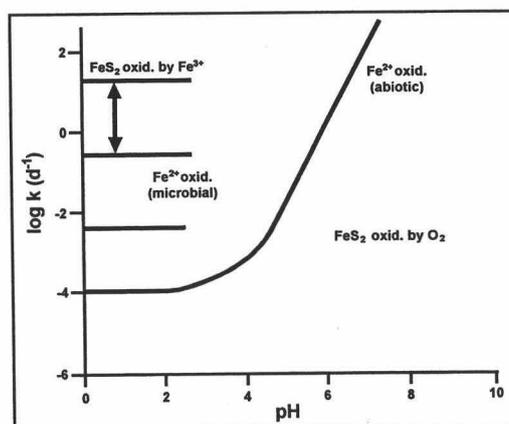


Figura 1.3.1 Comparación de las tasas constantes de reacción para las reacciones indicadas (Bigham y Nordstrom, 2000).

Figure 1.3.1 Comparison of the constant rate of the indicated reaction (Bigham and Nordstrom, 2000).

Sin la participación de bacterias que aceleren la producción de Fe^{3+} , la oxidación de la pirita sería muy lenta, ya que el índice de oxidación del Fe^{2+} en medio abiótico a bajo pH es mucho menor que el índice de oxidación de la pirita por Fe^{3+} , como se aprecia en la Figura 1.3.1 en la que se representan de forma comparativa las tasas constantes de oxidación de la pirita para las reacciones indicadas anteriormente.

En este sentido, la ecuación [3] ha sido frecuentemente descrita como la etapa limitante del índice de oxidación de la pirita (Singer y Stumm, 1970). En la misma figura se observa que la velocidad de oxidación de la pirita por Fe^{3+} es mucho mayor que por O_2 , por lo que las condiciones acidificantes generadas favorecen las altas concentraciones de Fe^{3+} en el medio y, por tanto, provocan la aceleración de los procesos de oxidación.

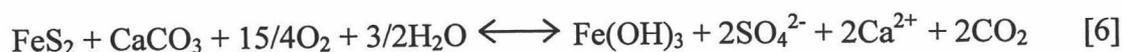
La oxidación del Fe^{2+} es rápida a $\text{pH} > 4$ y dependiente del pH. En condiciones más acidificantes ($\text{pH} < 4$) la reacción es muy lenta e independiente de la concentración de hidrogeniones del medio, por lo que el papel de las bacterias acidófilas en el incremento de la velocidad del paso de hierro ferroso a férrico es muy importante. La dinámica de estas reacciones está muy influenciada por el área superficial, la cristalinidad y la estructura de la pirita expuesta a la solución (McKibben y Barnes, 1986)

El otro producto generado en las reacciones de oxidación de la pirita, ya sea por el Fe^{3+} [5] o por el oxígeno [2], son los sulfatos. Debido a las condiciones generalmente ácidas que se producen, la movilidad de los elementos que suelen acompañar a la pirita es elevada, por lo que en última instancia se tenderá a la formación de sulfatos complejos de estos elementos que tenderán a potenciar los efectos de la contaminación debido a su alta solubilidad.

El pH del medio en que se produce este tipo de reacciones depende tanto del ácido generado en la oxidación de la pirita como de la capacidad de neutralización del medio que, a su vez, está estrechamente relacionada con sus propiedades y composición mineralógicas. Las reacciones tampón que pueden actuar en el suelo con el descenso de pH son las siguientes (Palmer, 1978):

- *Disolución de carbonatos*
- *Alteración de silicatos*
- *Intercambio catiónico*
- *Disolución de hidróxidos de hierro y aluminio*

De las anteriores, la disolución de carbonatos es el mecanismo más efectivo. De forma simplificada, la reacción entre los carbonatos y la pirita es (Williams *et al*, 1982):



en la que la neutralización de la acidez se produce por la reacción entre los carbonatos y los productos liberados en el proceso de oxidación (Ritsema y Groenenberg, 1993)



La formación de yeso en estos medios es, por tanto, frecuente. Puede darse tanto en presencia de carbonatos, como en presencia de calcio procedente de la hidrólisis de minerales que lo contengan o del calcio adsorbido en el complejo de cambio (Van Breemen, 1973)

En este sentido, la acidez potencial de un 1% de azufre pirítico (en peso) se neutraliza aproximadamente por un 3% de carbonato cálcico. Los efectos principales de esta reacción son: la neutralización de la acidez liberada, el mantenimiento del pH por encima de 4 (inactivando la *T. Ferrooxidans* e inhibiendo la oxidación de la pirita) y la precipitación del Fe^{3+} como hidróxidos (impidiendo la oxidación de la pirita por este catión). En teoría, los valores de pH en presencia de carbonato tienden a mantenerse próximos a la neutralidad, aunque la precipitación de hidróxidos de hierro alrededor de las partículas de carbonato puede inactivarlas y mantener el pH en valores ácidos (Gil Sotres *et al*, 1989). Si hay Ca^{2+} en el medio, junto a los hidróxidos de hierro también precipita yeso.

De las otras reacciones tampón señaladas, el intercambio catiónico entre los protones y los cationes básicos produce un efecto neutralizador. Este efecto es mucho menos efectivo y dependiente de la capacidad de intercambio catiónico (principalmente de la cantidad y naturaleza de la arcilla y de la cantidad y grado de transformación de la materia orgánica). La alteración de silicatos (feldespatos y minerales máficos fundamentalmente) consume protones en el proceso de disolución, aunque se requieren gran cantidad de este tipo de minerales y una alta superficie específica de los mismos para que éste sea efectivo. La velocidad de reacción de este último proceso es lenta y en la mayoría de los casos la neutralización es parcial (Morin y Hutt, 1994)

En condiciones naturales, estas reacciones se pueden producir de forma conjunta y los límites entre los que actúan pueden variar. La importancia de este proceso de oxidación en los suelos afectados por el vertido de lodos piríticos fue muy elevada, estudiándose con detalle en este trabajo las consecuencias y efectos que este tipo de reacciones produjo en la contaminación de los suelos implicados.

1.4 ESTADO PREVIO AL ACCIDENTE

La explotación de los diversos yacimientos minerales ligados al Cinturón Pirítico Ibérico se inicia en la prehistoria (edad de los metales), donde aparecen las primeras minas ligadas a la explotación de cobre. Los siguientes signos de actividad datan de la época de los fenicios, que se centraron en la extracción de cobre y oro principalmente. Uno de los períodos de mayor actividad coincide con el de la dominación romana, en el que las extracciones se centraron fundamentalmente en las menas con alto grado en plomo, cinc, cobre, plata y oro. El importante papel de los romanos se produjo gracias a la introducción de nuevos procedimientos para la explotación, lo que les permitió llevar a cabo una intensa actividad extractora. La Edad Media se caracterizó por una decadencia de la minería en toda Europa, hasta que en la transición entre los siglos XVIII y XIX se produce un nuevo resurgimiento de la actividad minera que coincide con la revolución industrial. Ya en la segunda mitad del siglo pasado (XX), con el inicio de explotaciones a cielo abierto, fue cuando se

incrementó de forma considerable el tonelaje de mineral tratado. Es de destacar finalmente que, durante el último siglo, ha habido más de 60 minas activas en esta región metalogénica, siendo las de Riotinto las minas de sulfuros metálicos más importantes de España y una de las más importantes del mundo.

En las últimas décadas, la preocupación creciente por la degradación del medio ambiente ha provocado que la incidencia de la contaminación por metales pesados procedentes de las actividades mineras en esta zona haya sido ampliamente estudiada (García-Vargas *et al*, 1980; Van Geen *et al*, 1997). Dentro del área de influencia de estas actividades se ha prestado especial interés a las anomalías producidas en los ríos Tinto y Odiel (Nelson y Lamothe, 1993; Vatland, 1996), afectados por una de las minas más importantes de este extenso afloramiento metalogénico, las de Riotinto, no activas en la actualidad y localizadas a unos 35 km al oeste de Aznalcóllar. Por todo ello, estas zonas han debido de verse sometidas a continuos aportes de metales pesados a lo largo de su historia.

Por la proximidad geográfica del Parque Nacional de Doñana a estas zonas mineras, numerosos estudios han tenido como foco de especial interés este espacio protegido que está considerado como la mayor reserva de aves de Europa y proclamado Patrimonio de la Humanidad por la UNESCO en 1994. Por su ubicación en la zona de influencia del sector meridional del Cinturón Pirítico Ibérico y por estar alimentado por ríos que tienen parte de su cuenca de drenaje dentro de este sector metalogénico, como es el caso del Guadiamar, se han realizado numerosos trabajos que han estudiado la contaminación por metales pesados en las aguas que entran en la reserva, así como en los sedimentos y suelos localizados dentro del propio Parque Nacional (Cabrera *et al*, 1984; Manrique *et al*, 1985; Arambarri *et al*, 1996). En ellos se habla de unos contenidos excesivamente elevados en algunos metales pesados, especialmente Fe, Mn, Zn, Cu y Pb.

En lo referente a la actividad minera desarrollada en las minas de Aznalcóllar y a su repercusión sobre el medio físico, aparecen algunos trabajos que hablan de la incidencia de una contaminación previa, al vertido considerado en este estudio, por metales pesados en las aguas y terrenos asociados al río Guadiamar. Así, dos años después del inicio de la actividad minera, Arambarri *et al* (1981) presentan en el Simposio sobre el agua en Andalucía un trabajo sobre la contaminación de las zonas mineras y agrícolas del río Guadiamar, en el que se pone de manifiesto por primera vez la aparición de procesos de contaminación por metales pesados en los terrenos estudiados.

Un extenso trabajo de los mismos autores (Arambarri *et al*, 1984), analiza con más detalle la contaminación del río Guadiamar y su zona de influencia (marismas del Guadalquivir y Coto de Doñana) por residuos de industrias mineras y agrícolas. En este trabajo se habla de una intensa contaminación por metales pesados provenientes de las minas de Aznalcóllar en todo el cauce del Guadiamar, de su influencia sobre el Coto de Doñana y de la muerte ocasional, pero masiva, de peces por anoxia. Posteriores estudios ponen de manifiesto que la contaminación por metales pesados en el río Guadiamar es un fenómeno continuo en el tiempo desde el inicio de la actividad minera en 1979 (Cabrera *et al*, 1987)

Los niveles más elevados de metales pesados (Tabla 1.4.1) en los suelos de la cuenca del río Guadiamar no afectados por el vertido (Simón *et al*, 1999) que los de los suelos no contaminados de otras latitudes (Adriano, 1986; Temmerman *et al*, 1984; Pais y Benton, 1997), ponen de manifiesto un cierto grado de contaminación previo al vertido en los suelos estudiados. Las diferencias son más marcadas en los casos del cinc, arsénico, cobre y antimonio, donde se llegan a doblar en los suelos no afectados por el vertido los valores medios “normales” para otros suelos no contaminados.

Metal	Área de estudio	Otros suelos
Zn	259.7	116.7
Pb	56.4	50.0
As	22.1	10.0
Cu	52.3	21.7
Sb	2.3	1.0
Cd	0.7	1.0
Bi	0.5	0.3
Tl	0.6	0.4

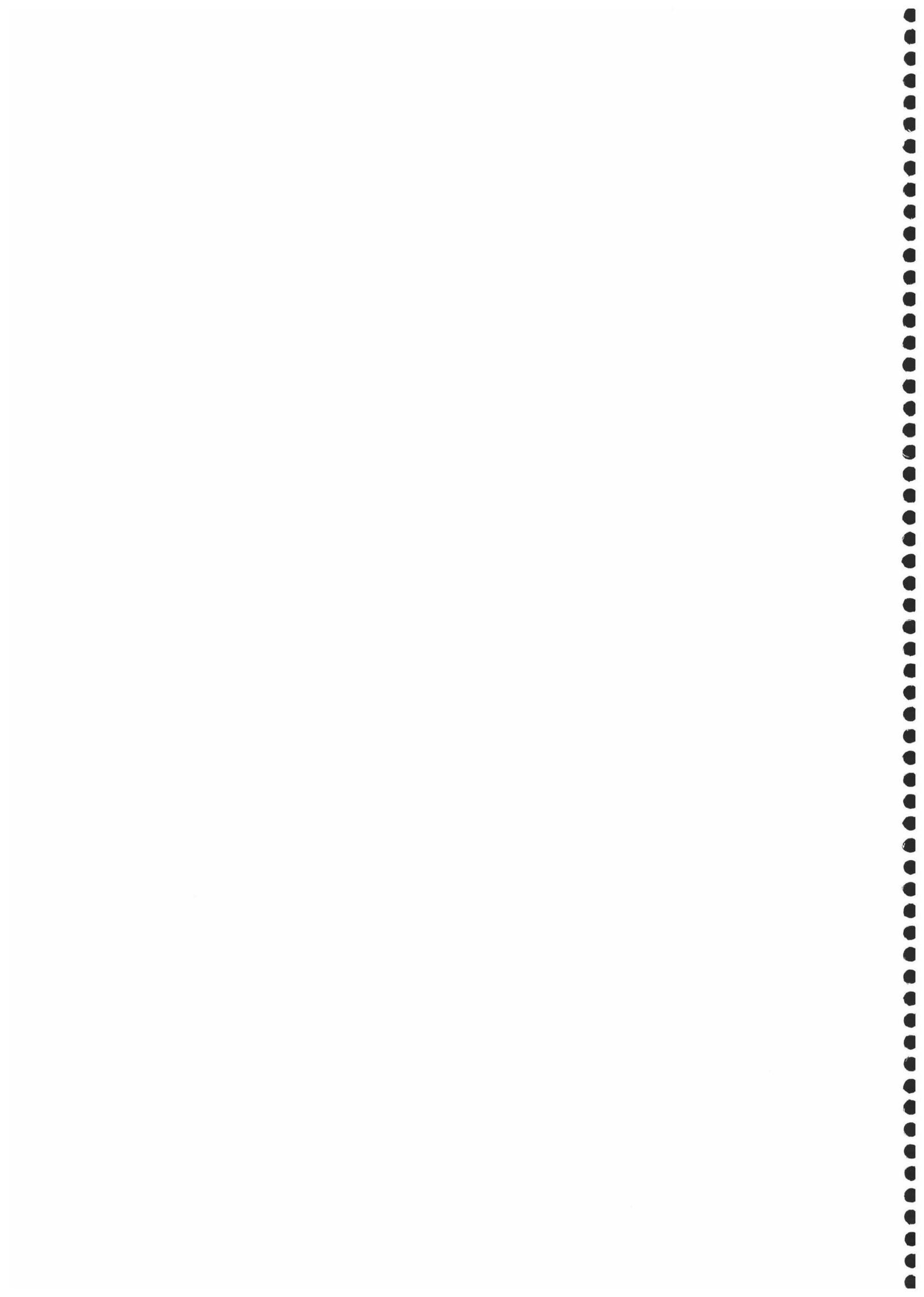
Tabla 1.4.1 Fondo geoquímico (mg kg^{-1}) de suelos no contaminados en el área de estudio (Simón *et al*, 1999) y en otros suelos no contaminados (Adriano, 1986; Temmerman *et al*, 1984; Pais y Benton, 1997).

*Table 1.4.1 Geochemical background (mg kg^{-1}) of the unaffected soils in the study area (Simón *et al*, 1999) and in other unaffected soils (Adriano, 1986; Temmerman *et al*, 1984; Pais and Benton, 1997).*

La existencia de problemas de infiltración y estabilidad en la balsa de acumulación de estériles de la mina de Aznalcóllar empezó a conocerse públicamente en 1996. En esta fecha, el periódico El País (1996) recoge el informe de un trabajador de la empresa minera en el que denunciaba un vertido incontrolado de sustancias contaminantes (Aguilar Campos, 1995). En dicho informe se indicó que la contaminación generada por las infiltraciones de la balsa de acumulación estaba afectando a los terrenos agrícolas de la zona, además de los ríos Agrio y Guadiamar.

A pesar de los controles y estudios realizados tras el conocimiento de esos problemas, el 25 de abril de 1998, a las 3.30 horas, uno de los muros de contención de la balsa de acumulación se rompió, provocando un vertido de aguas ácidas y lodos procedentes de los estériles resultantes del proceso de extracción mineral. El impacto sobre la fauna y la vegetación (fundamentalmente cultivos) fue inmediato, provocando la muerte masiva de numerosas especies animales y la destrucción directa o indirecta de las plantas y cultivos afectados. Los suelos y aguas afectados sufrieron una contaminación muy intensa por el aporte de una elevada cantidad de elementos contaminantes, metales pesados en su mayoría.

La mineralogía de los lodos estaba dominada por piritita, con cantidades menores de otros sulfuros metálicos. Los metales mayoritarios presentes en el vertido fueron: hierro, cinc, plomo, arsénico, cobre, antimonio, cadmio, bismuto, talio y cromo. Los procesos de contaminación en suelos estuvieron condicionados, en primer lugar, por la entrada directa de los elementos contaminantes a través de las aguas y lodos y, en segundo lugar, por los procesos de oxidación de los sulfuros presentes en los lodos.



2. LOCALIZACIÓN Y FACTORES FORMADORES DE LA ZONA AFECTADA

2.1 LOCALIZACIÓN

La zona afectada por el vertido se localiza al oeste de la provincia de Sevilla y atraviesa, a unos 20 km de su capital, la autovía que la une con la vecina provincia de Huelva. Se distribuye con una orientación norte-sur a lo largo de la parte final del cauce del río Agrio y de la parte media-baja del cauce del río Guadamar.

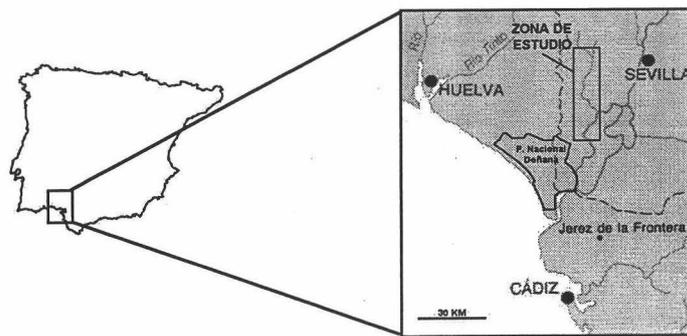


Figura 2.1.1 Localización de la zona afectada por el vertido.

Figure 2.1.1 Location of the affected area by the spill.

Abarca una franja de terrenos de unos 58 kilómetros de longitud y 500 metros de anchura media que se distribuyen de forma irregular a ambos lados del cauce de los ríos ya mencionados. Está comprendida entre los 37° 30' y 37° 00' latitud norte y los 6° 10' y 6° 20' longitud oeste.

Limita al norte con la carretera que une Aznalcóllar y Gerena y se prolonga hacia el sur hasta el límite con el Parque Nacional de Doñana, declarado reserva de la biosfera (UNESCO, 1981). La parte final abarca terrenos pertenecientes al Parque Natural Entorno de Doñana y otras zonas de especial protección que rodean al Parque Nacional con el fin de favorecer el mantenimiento de la reserva.

Los municipios implicados en este accidente fueron un total de 9, siendo el más afectado el de Aznalcázar, seguido de los de Sanlúcar la Mayor y Villafranco del Guadalquivir (Tabla 2.1.1)

Buena parte de la importancia del evento, aparte de por su extensión y magnitud, radicó en su incidencia sobre los espacios naturales protegidos localizados en la parte baja de la zona afectada. En lo referente a estos espacios, del total del área afectada (4286 ha), un 62% (2656 ha) pertenecen al Parque Natural Entorno de Doñana, mientras que un 2% (98 ha) está dentro del Parque Nacional de Doñana, lo que supone un 4,20% y un 0,19% respectivamente de la superficie total de cada uno de esos espacios protegidos.

Municipio	Hectáreas	% superficie
Aznalcázar	2596	60.6
Sanlúcar la Mayor	643	15.0
Villafranco del Guadalquivir	429	10.0
Benacazón	217	5.1
Olivares	211	4.9
Villamanrique de la Condesa	72	1.7
Huévar	53	1.2
Puebla del Río	52	1.2
Aznalcóllar	13	0.3

Tabla 2.1.1 Superficie del área afectada que corresponde a cada municipio y su porcentaje con respecto al total.

Table 2.1.1 Surface of the affected area in relation to each municipality and its percentage with regard to total surface.

2.2 CLIMA

El clima de la zona está claramente condicionado por su localización dentro de la Depresión del Guadalquivir, lo que le confiere unas características climatológicas muy particulares. La topografía suave y la fisiografía longitudinal asociada a la cuenca del río Guadiamar son parámetros que influyen en su caracterización climática.

Los parámetros climatológicos generales se estimaron a partir de los datos recogidos en 21 estaciones (14 pluviométricas y 7 termoplumiométricas) distribuidas en el entorno del área afectada (Tabla 2.2.1) y a lo largo de un período máximo de 27 años (I.N.M., 1991)

ESTACION	Altitud (m)	Latitud	Longitud	Tipo
Gerena	89	4156707	751247	P
Olivares	171	4145000	751847	P
Espartinas, El Loreto	140	4140542	752351	P
Benacazón, Montegranado	100	4135447	747035	P, T
Bollullos de la Mitación	91	4136105	753594	P
Gerena, Aforos Guadiamar	130	4164751	746830	P
Aznalcóllar	143	4155954	741439	P
Sanlúcar la Mayor, Dehesa	30	4144968	745573	P
Aznalcóllar, El Prado	90	4152429	736871	P
Sanlúcar la Mayor	143	4140868	747786	P
Huévar	76	4137595	741356	P
Aznalcázar, La Juncosa	20	4134270	743744	P, T
Aznalcázar	61	4131798	743619	P
Carrión de los Céspedes	99	4139006	736760	P
Pilas, Medina Garvey	65	4131366	739318	P, T
Pilas, Santillán	100	4133296	736676	P
Villamanrique de la Condesa, C.	32	4125343	739071	P, T
Aznalcázar, Los Pobres	20	4119923	748974	P, T
Villamanrique de la Condesa	20	4120315	735808	P
Aznalcázar, Hato Ratón	15	4118100	739277	P, T
Aznalcázar, FAO	4	4106830	733418	P, T

Tabla 2.2.1 Características geográficas de las estaciones utilizadas. (P: pluviométricas; T: termométricas; Latitud y Longitud se expresan en coordenadas UTM).

Table 2.2.1 Geographical features of the weather station used. (P: rainfall station; T: thermometric station; Latitude and longitude are expressed in UTM coordinates).

Los datos climáticos generales de la zona se muestran en la Tabla 2.2.2, donde se recogen las medias mensuales y anual de los valores de temperatura, precipitación y evapotranspiración potencial de todas las estaciones utilizadas.

	E	F	M	A	My	J	Jl	Ag	S	O	N	D	Anual
T ^a (°C)	10.6	11.5	13.6	15.4	18.4	22.3	26.1	25.8	23.8	19.1	14.2	11.2	17.7
PP (mm)	94.6	76.6	59.4	54.6	30.3	20.9	1.4	4.6	18.8	60.3	93.1	98.0	612.7
ETP (mm)	21.1	24.1	39.9	53.9	83.5	120.6	163.7	149.9	113.8	71.2	35.8	22.4	900.0

Tabla 2.2.2 Datos climáticos generales de la zona de estudio. (T^a: media de los valores medios mensuales y anuales; PP y ETP: media de los valores absolutos mensuales y anuales).

Table 2.2.2 General climatic data of the study area. (T^a: mean of the mean monthly and annual values; PP and ETP: mean of the total monthly and annual values).

Se destaca la elevada temperatura media anual (17.7 °C), con unas temperaturas medias en los meses más fríos que no bajan de 10 °C. La precipitación media anual supera los 600 mm, pero debido a que en la zona la insolación anual es superior a 2800 horas, de las más altas de la península, los valores de ETP son bastante superiores a los de precipitación, alcanzando 900 mm. De acuerdo con los datos anteriores, el régimen de temperatura es Térmico y el de humedad Xérico (USDA, 1999)

Según la clasificación de Rivas Martínez (1987) estaríamos dentro del clima tipo Mediterráneo con una sequía estival marcada, ya que durante más de 6 meses al año la evapotranspiración es superior a la precipitación, como se observa en la Figura 2.2.1

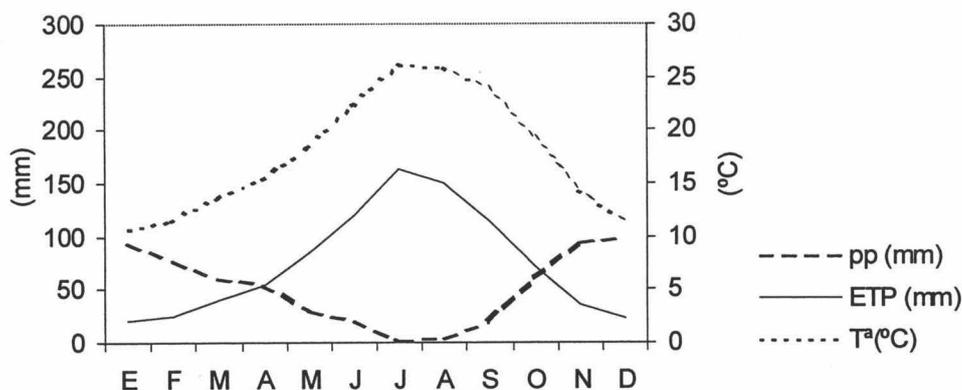


Figura 2.2.1 Ficha climática de la zona de estudio. Figure 2.2.1 Climatic card of the study area.

El índice de termicidad (It) de este mismo autor: $It = (T + 2tf) \cdot 10$

donde T es la temperatura media anual y tf es la temperatura media del mes más frío, es de 389, por lo que se clasificaría dentro del subtipo Termomediterráneo.

Estos rasgos climáticos, generales para toda la zona de estudio, se pueden matizar con el fin de buscar relaciones entre los principales parámetros climáticos y las variables geográficas. Los datos se trataron estadísticamente con el programa SPSS (v.9.0.1) y se obtuvieron diferencias significativas en cuanto a la altitud y a la latitud, tanto para valores de precipitación como para los de temperatura. Las variaciones longitudinales se incluyeron en el análisis, pero se descartaron estadísticamente ya que, por la morfología de la zona de estudio, éstas sólo oscilan en unos pocos cientos de metros.

En cuanto a la precipitación, la comparación de los valores medios entre estaciones en función de la altitud, separó dos grupos significativos (Tabla 2.2.3) en los

que aquellas situadas a una altura media de unos 20 metros tienen una precipitación de 549.2 mm, mientras que las localizadas a alturas superiores llegan a los 644.4 de media.

Cota estaciones	PP (mm)	min	max	desv. t.	error t.
menor 20 m	549.2	504.5	597.5	28.9	10.9
mayor 20 m	644.4	593.8	696.5	34.6	9.2

Tabla 2.2.3 Precipitaciones significativamente diferentes ($p < 0.001$) en las estaciones estudiadas en función de la cota de altura.

Table 2.2.3 Rainfall with significant differences ($p < 0.001$) in the studied stations according to the height level.

Si hacemos estas mismas relaciones en función de la latitud, obtenemos valores muy parecidos ya que la mayoría de estaciones localizadas en cotas bajas están también a menores latitudes. Aquí el cambio es más evidente si cabe, y se obtiene justamente entre las estaciones localizadas en la zona de marismas (latitudes menores de $37^{\circ} 14' 50''$) y el resto (Tabla 2.2.4). En la zona de marismas el valor medio de precipitación se sitúan en 536.1 mm, mientras que en el resto se alcanzan los 636.6 mm de media.

Estaciones	PP (mm)	min	max	desv. t.	Error t.
marisma	536.1	504.5	550.8	19.5	8.7
resto	636.6	566.5	696.5	39.0	9.8

Tabla 2.2.4 Precipitaciones significativamente diferentes ($p < 0.001$) en las estaciones estudiadas en función de la latitud.

Table 2.2.4 Rainfall with significant differences ($p < 0.001$) in the studied stations according to the latitude.

Dado el elevado grado de significación de estas diferencias, se realizó un análisis de regresión para estimar los valores de precipitación en la zona en función de la altitud y la latitud, obteniéndose la siguiente ecuación:

$$PP \text{ (mm)} = 0.692 \text{ Altitud (m)} + 0.135 \text{ Latitud (km)} \quad (r^2 = 0.995)$$

donde la altitud se expresa en metros y la latitud en kilómetros (según las coordenadas UTM). Se aprecia una relación directa entre la precipitación y los dos parámetros introducidos. Si analizamos el peso de las variaciones altitudinales y latitudinales, un incremento en las precipitaciones medias anuales de 7 mm estaría ocasionado por un aumento de 10 m en la altitud o una variación de 50 km hacia el norte.

Con respecto a las temperaturas, aunque la magnitud de las variaciones es menor, se volvieron a separar estadísticamente dos grupos significativos (Tabla 2.2.5). En este caso hay una coincidencia total entre las estaciones de menor cota y las localizadas a latitudes inferiores, situándose el límite en la parte final de la zona de estudio, en la zona conocida como “Los Pobres”. Así, en la parte más meridional (marismas) los valores medios de temperatura se sitúan en 17.1°C , mientras que en el resto alcanzan los 18.1°C de media.

Estaciones	T ^a (°C)	min	max	desv. t.	error t.
marisma	17.1	17.0	17.2	0.1	0.1
resto	18.1	17.6	19.0	0.6	0.3

Tabla 2.2.5 Temperaturas significativamente diferentes ($p < 0.05$) en las estaciones estudiadas en función de la altitud y la latitud.

Table 2.2.5 Temperatures with significant differences ($p < 0.001$) in the studied stations according to the height level.

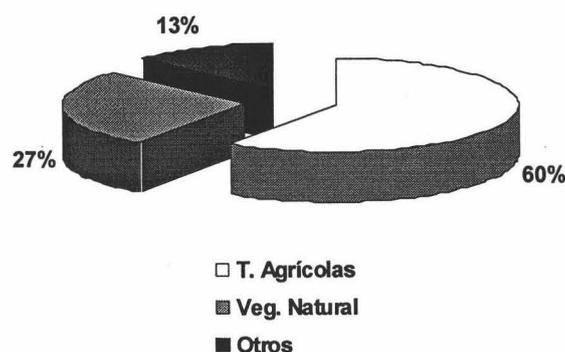
En este caso se volvió a realizar un análisis de regresión lineal entre las variables implicadas y se obtuvo la siguiente ecuación:

$$T^a (\text{°C}) = 0.00897 \text{ Altitud (m)} + 0.00421 \text{ Latitud (km)} \quad (r^2 = 0.999)$$

El peso mayor de las variaciones vuelve a estar en los cambios altitudinales. En este sentido, un incremento en las temperaturas medias anuales de 0.2 °C se correspondería con variaciones de altitud aproximadas de 25 metros o un desplazamiento latitudinal de 50 km hacia el norte. La variación de la temperatura con la altitud es inversa a la tendencia normal (a más altitud disminución de las temperaturas) y, posiblemente, podría estar ligada a influencias locales del clima atlántico que afecta más intensamente a la zona de marismas.

2.3 VEGETACIÓN

El área objeto de estudio se caracteriza por presentar dos ambientes claramente diferenciados. Por un lado, y de forma dominante, se sitúan los terrenos agrícolas que caracterizan en gran medida el uso preferente de estos terrenos aluviales; mientras que por otro lado se pueden agrupar los diferentes tipos de vegetación natural, dentro de las cuales predominan las zonas propias de marismas y terrenos asociados. En este grupo destacan, por su interés ecológico, las zonas de vegetación de ribera y otros grupos de vegetación original, aunque en extensión no suponen más del 4% de toda la superficie afectada.



La cuantificación más detallada de los tipos de vegetación y usos del suelo se muestra en la Tabla 2.3.1 obtenida a partir de los datos de la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía (C.M.A., 1998). En ella aparecen de forma resumida los principales grupos de vegetación dominante y la superficie que ocupan.

En general, la mayoría de los terrenos afectados tienen un uso fundamentalmente agrícola, entre los que se destacan por su extensión los cultivos herbáceos y los arrozales. Un porcentaje elevado de la zona estudiada, el 32% aproximadamente, corresponde a zonas con aprovechamientos ganaderos, generalmente extensivos. Otro gran grupo de terrenos lo ocupan las zonas de marisma localizadas casi exclusivamente en la parte final del área de estudio.

Vegetación y usos del suelo	hectáreas
Cultivos herbáceos	998.7
Cultivos bajo plástico	171.6
Cultivos leñosos. Frutales	248.8
Cultivos leñosos. Olivar	12.1
Arrozal	480.8
Pastizal de marisma	314.7
Pastizal	176.2
Tierras cultivo no labradas	154.1
Matorral	1.6
Vegetación de ribera	65.8
Dehesa	75.3
Eucaliptal	127.7
Marisma fluvial sin vegetación	488.5
Vegetación marisma inundada	94.3
Vegetación marisma alta	322.3
Otros (cauce, canales, etc.)	553.5

Tabla 2.3.1 Vegetación y usos del suelo en la zona de estudio.

Table 2.3.1 Vegetation and soil use of the affected area.

En cuanto a los principales tipos de vegetación, las zonas de marismas están dominadas por una vegetación natural halófila, entre la que destacan especies de los géneros *Scirpus*, *Suaeda*, *Arthrocnemum* (almajo salado) y la *Salsola*, junto a éstas aparecen gramíneas resistentes a las sales entre las que se encuentran el *Aeluropus littoralis*, el *Hordeum maritimum* y el *Crypsis aculeata* (C.E.B.A.C., 1978). En las zonas de marisma inundada aparece una vegetación palustre caracterizada por la enea (*Typha ominguensis*), el carrizo (*Phragmites australis*), la castañuela (*Scirpus maritimus*), el bayunco (*Scirpus lacustris*) y el junco (*Juncus subbulatus*)

Incluidos en el apartado de vegetación natural, cabe mencionar los eucaliptos de repoblación que, por su abandono como explotación en esta zona, se consideran como especie estable y adaptada a las condiciones del medio. Entre la vegetación natural destacan, no tanto por su extensión como por su valor ecológico, las definidas como vegetación de ribera. Se caracteriza por un débil bosque en galería que a veces se torna más espeso, pero en el que aparecen especies introducidas de crecimiento rápido como los eucaliptos o los chopos híbridos. La actividad agrícola ha ido socavando el matorral y el bosque de galería, reduciéndolo a una hilera más o menos delgada junto a las riberas del cauce. Entre los restos de vegetación que se conservan aparecen ejemplares arbóreos y arbustivos de especies ripícolas autóctonas tales como fresnedas (*Fraxinus angustifolia*), alamedas (*Populus alba*), choperas (*Populus nigra*), olmedas (*Ulmus minor*) y saucedas (*Salix purpurea* y *Salix atrocinerea*).

Por último, aunque con poca representatividad en el área de estudio pero consideradas de interés vegetal, destacan las dehesas. Se caracterizan por la presencia de encinas (*Quercus ilex*) y alcornoques (*Quercus suber*) entre cuyos pies se desarrolla un pastizal natural con una densidad de cubierta variable, y vienen a representar la antropización del típico bosque mediterráneo. En estos entornos suelen aparecer especies leñosas propias de etapas de degradación del bosque climácico, tales como el

piruétano (*Pyrus bourgaeana*), la retama (*Retama sphaerocarpa*), el torvisco (*Daphne gnidium*) y el tomillo (*Thymus mastichina*) entre otras.

2.4 RELIEVE

El relieve de la zona está íntimamente ligado al cauce fluvial de los ríos que comprende. Las variaciones altitudinales no pasan de unas pocas decenas de metros, llegando a los 45 metros de altitud en la parte más septentrional y disminuyendo progresivamente hasta alcanzar altitudes entre 2 y 3 metros en la parte final próxima al Parque Nacional de Doñana.

El perfil longitudinal del área de estudio (Fig. 2.4.1) se divide en 3 tramos en función de la pendiente media. En el primer tramo, el más cercano a la mina, las pendientes se sitúan en torno al 0.2%. En el segundo tramo, que finaliza unos 3 kilómetros antes del límite que marcaron los lodos en su alcance máximo, la pendiente disminuye hasta valores algo inferiores al 0.1% de media. En la parte final de la zona de estudio, la zona de marismas, la pendiente es prácticamente nula y se obtienen valores inferiores al 0.02% de pendiente media.

A lo largo de la sección longitudinal se realizaron cortes transversales en diferentes puntos del cauce, con el fin de apreciar las simetrías o asimetrías entre ambos márgenes. Se observaron distintos cortes tipo en función de la zona considerada y cuya representación se muestra en la figura anterior.

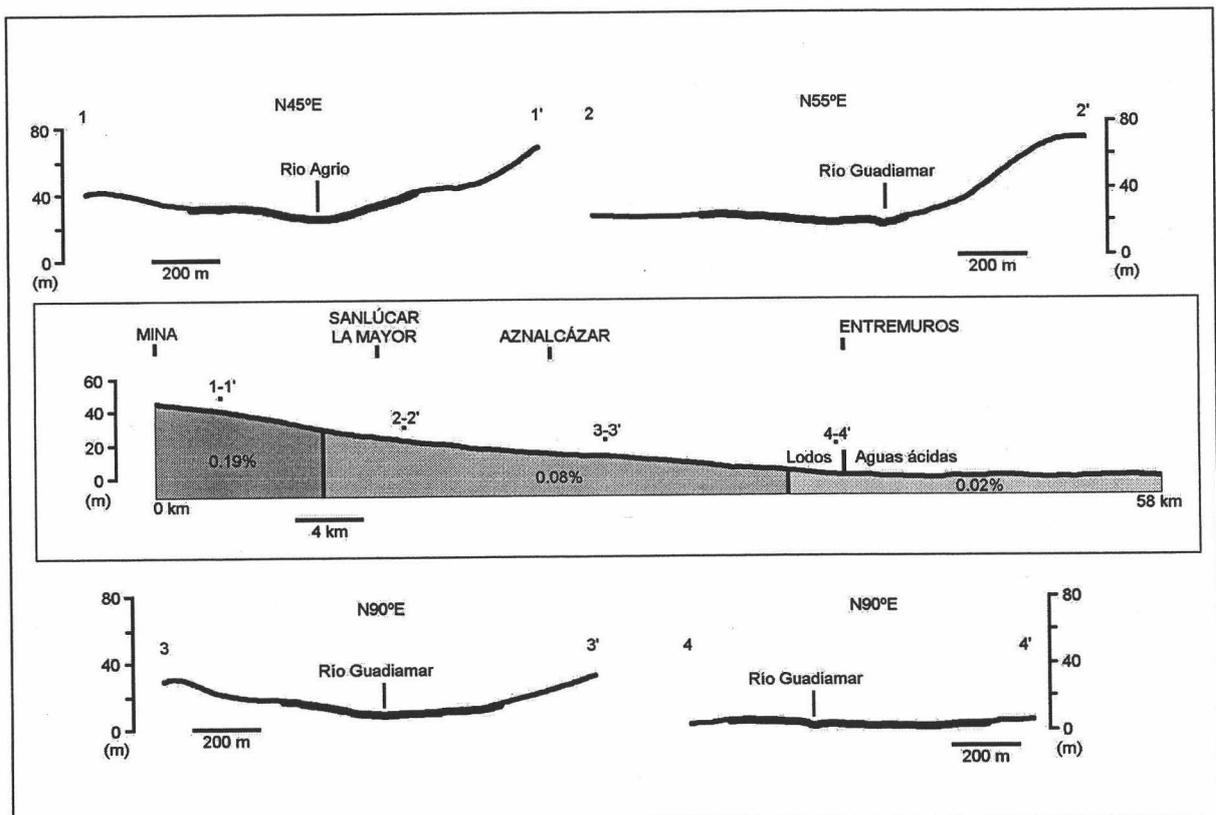


Figura 2.4.1 Perfil longitudinal y cortes transversales de la zona de estudio.
Figure 2.4.1 Longitudinal profile and transverse sections of the study area.

La parte alta del cauce aparece encajado, con un perfil aproximadamente simétrico y con pendientes laterales que llegan al 5%. En el tramo siguiente, aproximadamente hasta pasada la localidad de Aznalcázar, la asimetría del cauce es manifiesta, con una margen izquierda en la que se alcanzan pendientes superiores al 5%, mientras que en la margen derecha la pendiente ronda el 1%. Sobrepasando este punto, el cauce vuelve a mostrarse con secciones simétricas en las que las pendientes de ambas márgenes se van suavizando progresivamente, partiendo de unos valores próximos al 2%. Pocos kilómetros más abajo, el perfil transversal y el longitudinal prácticamente no se diferencian, adquiriendo desde aquí hasta el final de la zona de estudio una fisionomía totalmente plana, en la que las únicas variaciones las dan, por un lado los canales y caños (afluentes secundarios) que cortan estas llanuras, y por otro lado los lucios o puntos de depresión que existen entre dos caños; aunque en cualquier caso estamos hablando de desniveles inferiores, por lo general, a los 2 metros.

En esta topografía tan suave, caracterizada por relieves ligeramente ondulados o planos, las formas de la microtopografía adquieren especial interés, ya que desde el punto de vista de nuestro estudio son las que pueden ocasionar variaciones puntuales que justifiquen, en parte, la distribución superficial de los materiales aportados por el vertido. En este sentido, el microrelieve caracterizado por surcos, montículos, microondulaciones y huellas de arado, pese a ser variaciones de unas pocas decenas de centímetros, serán esenciales para comprender la distribución de la contaminación en determinadas zonas del área de estudio.

2.5 GEOLOGÍA

Desde el punto de vista geológico, la zona de estudio se sitúa en la parte suroccidental de la cuenca del Guadalquivir y está constituida, casi en su totalidad, por sedimentos Neógeno-Cuaternarios. Se incluye en un área comprendida entre la zona Subbética, en su límite meridional, y el Paleozoico de la meseta, que aparece justo en el borde norte de la zona de estudio (I.G.M.E., 1976; I.G.M.E., 1977; I.G.M.E., 1986) En la Figura 2.5.1 se muestra un esquema geológico del área.

En este contexto geológico y de forma general, la zona de estudio se restringe de manera predominante a los depósitos aluviales actuales, alcanzando en la parte superior (entre la mina y la localidad de Sanlúcar la Mayor) el nivel de terraza más joven. Puntualmente, a la altura de Villamanrique de la Condesa, el área de estudio implica a las arenas limoso-arcillosas amarillas del Andaluciense. Finalmente, desde esta localidad hacia el sur, el vertido discurre sobre los materiales limo-arcillosos de la marisma.

Los materiales presentes en la zona de estudio o asociados a ella son:

- Margas azul-verdosas (A_M)

Son los materiales que se encuentran suprayacentes a la mayoría de los descritos en el área y afloran en la parte norte de la zona de estudio. Están constituidos por margas azules y azul-verdosas que hacia techo se hacen más limo-arenosas, poseen abundantes microfósiles y datan del Andaluciense (Mioceno superior)

- Arenas limo-arcillosas amarillas (A_A)

Presentan un contacto concordante con las anteriores. Son fundamentalmente materiales arenosos con un claro carácter detrítico que, al igual que las anteriores, poseen gran cantidad de microfauna que las data como Andalucienceses. Afloran en la parte central de la zona de estudio.

- Arenas basales (P_A)

Aparece como una formación discordante erosiva sobre las arenas anteriores. Se define como una antigua raña Plio-Cuaternaria constituida por cantos de cuarcita, pizarras o semiesquistos muy redondeados y aplanados junto con limolitas y areniscas metamórficas, con una matriz de arenas, arcillas y limos rojos. En su base aparecen abundantes microfósiles que indican una interacción marina. Afloran en la localidad de Villamanrique de la Condesa y al sur de Aznalcázar.

- Terrazas (QT₁ y QT₂)

Los materiales del nivel de terrazas subactuales (QT₂) sí están directamente incluidos en la zona de estudio. Aparecen a ambos lados de los ríos Agrío y Guadiamar, más desarrolladas generalmente en su margen derecha por la asimetría topográfica de su sección transversal, estando representadas desde las inmediaciones de la balsa minera hasta las cercanías de la localidad de Aznalcázar. Poseen una altura media de unos 20 metros y se sitúan por debajo de otro nivel de terrazas de cota media 30 metros (QT₁) conservado únicamente en la parte norte de la zona estudiada. Su litología es cuarcítica, con algunos cantos de esquistos y pizarras, con una matriz arenoso-cuarzosa con restos de margas.

- Aluviones actuales (Q_A)

Son los materiales más estrechamente ligados a la zona del vertido, ya que éste sigue su mismo trazado. Es un material aluvial reciente constituido por conglomerados poligénicos con predominio de cuarcitas (hasta un 90%) y cantos de esquistos y pizarras. Abundan las gravas y las arenas de cuarzo.

- Formación roja (Q_R)

Aparecen como una fuerte discordancia erosiva sobre las arenas basales (P_A), con restos en su parte alta de una costra ferralítica compuesta por cantos rodados cuarcíticos, arenas y arcillas. Se localizan a modo de manchas irregulares sobre los materiales de raña descritos con anterioridad.

- Marisma intermedia (Q_M)

Son los materiales dominantes en toda la parte sur de la zona afectada, a partir de la localidad de Villamanrique de la Condesa. Está compuesta en líneas generales por limos oscuros muy finos y arcillas, aunque localmente se puede encontrar recubierta por sedimentos removilizados eólicamente.

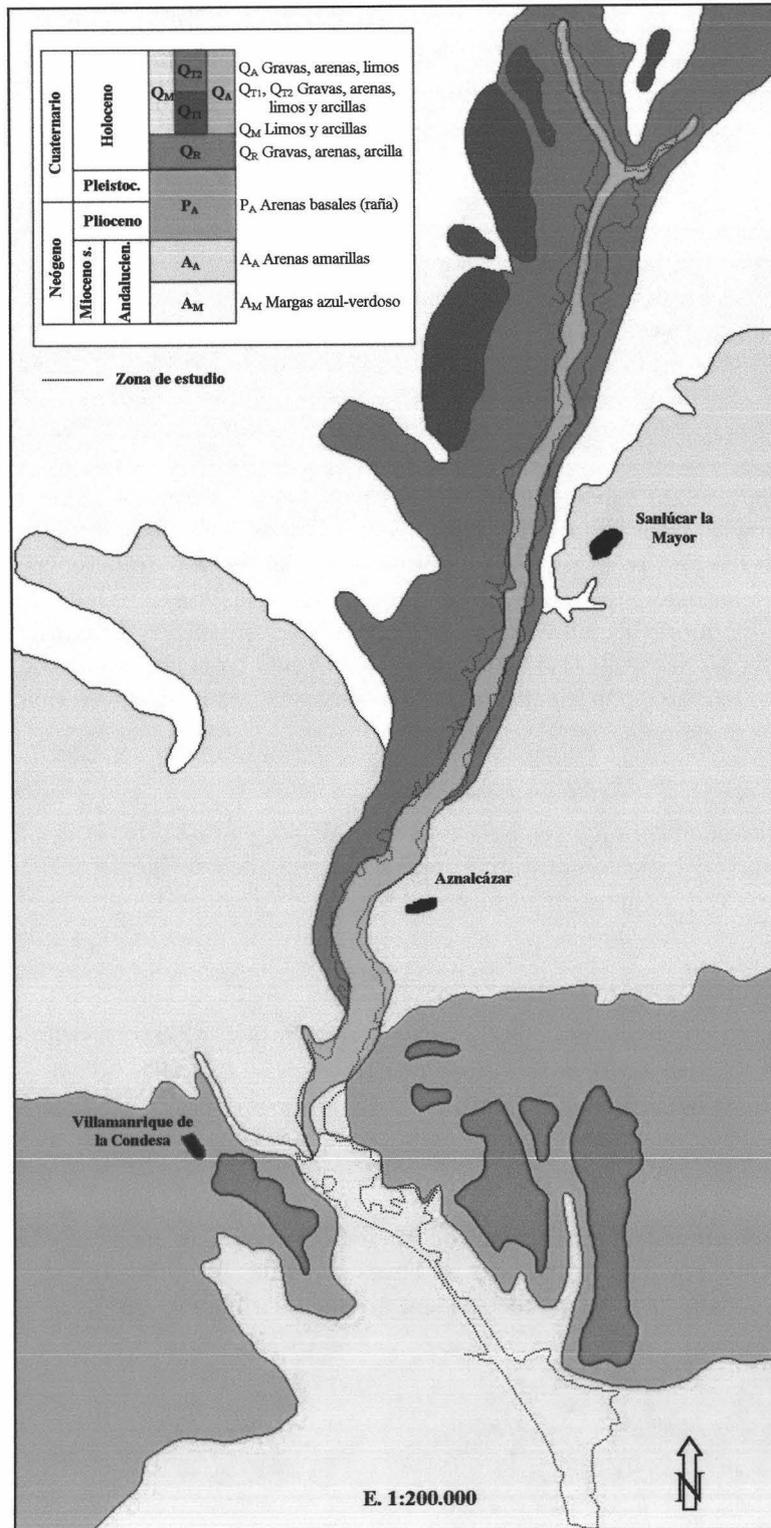


Figura 2.5.1 Esquema geológico de la zona de estudio.

Figure 2.5.1 Geological scheme of the study area.

La historia geológica de estos materiales comenzó con posterioridad a la orogenia Hercínica, cuando tuvo lugar una emersión de la zona que originó a una laguna estratigráfica que abarcó hasta la transgresión del mar Mioceno. Se configuró un mar somero con abundantes aportes detríticos localizados, en el que las margas azules (A_M) serían el término más transgresivo. A finales del Andaluciense el mar Mioceno inicia la regresión con las facies de arenas limo-arcillosas amarillas (A_A)

En el Plio-Pleistoceno, la cuenca emerge y hay una etapa de peniplanización de tipo fluvial-llanura de inundación generalizada, dando lugar a una amplia raña (P_A). Sucesivos procesos erosivo-deposicionales configuran una fuerte discordancia y la formación de suelos rojos (típicos en estas formaciones de raña) en los materiales depositados antes de un período de intensa edafogénesis (Q_R)

Finalmente se organiza la red fluvial actual con sucesivos cambios en el nivel de base, originando una serie de terrazas a diferente altura (QT_1 y QT_2) y depósitos aluviales actuales (Q_A). La parte más baja o marisma (Q_M) se constituyó como zonas de llanura de inundación, con predominio de sedimentos terrígenos muy finos asociadas a márgenes antiguos de la red fluvial del Guadalquivir.

2.6 HIDROLOGÍA

La asociación de la zona afectada a los cauces de los ríos Agrio y Guadamar es total, por lo que merece una consideración aparte la caracterización hidrológica de los ríos mencionados. El río Agrio es el principal tributario del río Guadamar y éste, a su vez, es el último afluente del Guadalquivir por su margen derecha. El Agrio es embalsado por una presa en las proximidades de la mina cauce arriba, usándose el agua en el proceso de extracción mineral, lo que ha provocado una fuerte alteración de su régimen hidrológico. Uniendo esto a su escasa representatividad en la zona de estudio (aproximadamente un 5% de la longitud total del área afectada), la descripción hidrológica la realizaremos fundamentalmente sobre el río Guadamar.

Las frecuentes crecidas de los principales afluentes, así como del Guadamar, daban lugar a inundaciones, con la consiguiente aparición de brazos inestables. Debido a esta problemática se abordó en la zona un amplio plan de recuperación de tierras para la agricultura, consistente en la modificación del trazado natural mediante la construcción de canales y diques de contención. El Guadamar, por tanto, alimenta a la marisma y al Guadalquivir por medio de estos canales denominados caños y por el desbordamiento, menos frecuente, de los mismos.

El área de captación del río Guadamar es de 1878 km^2 , con un volumen medio anual de 209 hm^3 caracterizado por una elevada irregularidad interanual. El período de flujo máximo se da entre los meses de Enero a Marzo, con unos caudales medios de $13 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, mientras que los caudales mínimos se producen entre Junio y Octubre, en los que no se suelen superar los $3 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (Gallart *et al*, 1999)

La división de su cauce, desde el punto de vista de la hidrología, coincide aproximadamente con los tres sectores que se separaron en el apartado de descripción topográfica, siendo sus características las siguientes:

- Sector alto.

El río presenta un canal meandriforme simple de hasta 50 metros de ancho y de 2 a 3 metros de profundidad (sinuosidad: 1.13), con una pendiente algo mayor, como se detalla en el apartado de topografía. Las llanuras de inundación asociadas tienen una anchura entre 350 y 1000 metros.

- Sector medio

El cauce sigue siendo un canal meandriforme simple, algo menos ancho (30 m), algo más profundo (4 - 5 m), sinuoso (sinuosidad: 1.30) y con una pendiente media menor. Las llanuras de inundación tienen una anchura entre 300 y 700 metros, con múltiples canales de inundación de baja sinuosidad, activos durante los períodos de crecida.

- Sector bajo

El sistema fluvial natural ha sido drásticamente cambiado por el hombre. Al entrar en la zona de marismas el río se divide en 2 brazos, uno llega hasta el Guadalquivir y se denomina "Brazo de la Torre", y otro atraviesa la marisma hasta cruzar Doñana y se conoce como "Caño del Guadiamar". El Brazo de la Torre es un canal rectilíneo con una barra artificial de 4 metros de altura aproximada por su margen derecha para evitar inundaciones. Finalmente este canal se abre a otro más ancho llamado "Entremuros", con una anchura de unos 1000 metros y 34 kilómetros de longitud que lleva las aguas del Guadiamar directamente al Guadalquivir.

Los acuíferos localizados en el área de estudio o relacionados directamente con ella (EGMASA., 1998) se describen según la nomenclatura del I.T.G.E. (Instituto Tecnológico Geominero de España) y son los siguientes:

- *Acuífero 26:* Constituye la Unidad hidrogeológica 05.49 (Niebla-Posadas). Se sitúa en el contacto entre la meseta y la depresión del Guadalquivir, en una estrecha franja de 1 km al sur del núcleo de Aznalcóllar y desaparece progresivamente hacia el contacto con las facies margosas.
- *Acuífero 27:* Incluye las Unidades Hidrogeológicas 05.51 (Almonte-Marismas del Guadalquivir) y 05.50 (Aljarafe). Se localiza en el borde suroriental de la depresión del Guadalquivir y tiene como base las margas azules impermeables del mioceno. Tiene una reserva estimada en unos 5000 hm³.
- *Acuífero del aluvial del Guadiamar:* No está reconocido como tal por el I.T.G.E., pero comprende todos los materiales relacionados con los depósitos aluviales del río Guadiamar y está íntimamente ligado a la dinámica del mismo.

3. EL ACCIDENTE

En la madrugada del 25 de abril de 1998, una brecha de algo más de 50 metros de anchura se abre en la cara Este del dique que configura la balsa, en la zona de intersección entre el muro frontal de contención, próximo al río, y el muro separador de los dos vasos internos en que se divide la balsa, afectando al contenido de ambas zonas. Como consecuencia de la ruptura, parte del contenido de la balsa, constituido por lodos (restos de piratas flotados) y aguas ácidas con compuestos metálicos en disolución, se vierten directamente a las aguas del río Agrio pasando a su vez al río Guadiamar. Se estimó que un total de 2 hm^3 de lodos y 4 hm^3 de aguas ácidas se liberaron directamente al cauce de estos ríos.



Figura 3.1 Detalle de la ruptura de la balsa de acumulación de estériles
(Foto: Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía).

*Figure 3.1 Detail of the broken dam of the holding pond of tailings
(Photo: Environmental Ministry of the Regional Government of Andalusia).*

Se configura, por tanto, una masa fluida con una cantidad de sedimentos de 660 g dm^{-3} en peso. La velocidad de la cabeza de flujo fue de 1.9 m s^{-1} en la zona de mayor pendiente, la más próxima a la mina, y de 0.7 m s^{-1} en la parte más llana (Gallart *et al* 1999) por lo que tres horas y media después del accidente, la cabeza del vertido alcanzó el puente de Aznalcázar, localizado a 23 kilómetros cauce abajo.

3.1 EFECTOS Y ACTUACIONES INMEDIATOS

Se procede a reforzar y proteger las márgenes del río en las zonas del Brazo de la Torre, Dehesa de Abajo y canales de acceso a fincas agrícolas, para evitar la dispersión del vertido. Se construye un muro de contención a la altura de la zona denominada “Vuelta de Arena” y se trata de desviar el efluente hacia el Canal de Aguas Mínimas y el Brazo de la Torre. Este muro de contención es desbordado a las 24 horas del vertido, progresando la inundación por la zona de Entremuros. Finalmente se construye un segundo muro de contención en el límite norte de la finca “El Lucio del Cangrejo”,

límitrofe con el Parque Nacional de Doñana, que consigue detener definitivamente el vertido.

Como efecto inmediato del vertido de agua y lodo se produjo el desbordamiento del río Guadiamar, inundándose las zonas de ribera fluvial y las tierras colindantes. Los lodos sedimentaron en los primeros 40 kilómetros del cauce afectado, mientras que las aguas progresaron unos 18 kilómetros más, hasta las inmediaciones del Parque Nacional de Doñana y del río Guadalquivir, en una zona situada en Entremuros. Se contaminaron un total de 4286 hectáreas (2710 ha cubiertas por lodos y el resto por aguas ácidas) y 9 municipios (ver apartado 2.1. *Localización*)

Los daños ocasionados por el accidente afectaron únicamente a bienes materiales y medioambientales, ya que no existieron desgracias personales. La descripción detallada de los tipos de vegetación y usos del suelo afectados se realizó en el apartado 2.3. *Vegetación*. Las aguas superficiales de los ríos implicados reflejaron una brusca bajada del pH, una disminución del oxígeno disuelto y un aumento de los metales en disolución y suspensión. En cuanto a las aguas subterráneas cabe destacar que 4 pozos fueron invadidos directamente por la riada, siendo posteriormente clausurados por las autoridades competentes.

La fauna de los ríos Agrio y Guadiamar se vio afectada de forma significativa. Se recogieron un total de 37.4 toneladas de peces muertos (75-80% carpas, 10-16% albures, 6-8% barbos, 4% anguilas y 5% de otras especies), 170 kilos de cangrejos, 96 ejemplares de vertebrados, entre los que destacan 1 cigüeña, 40 anfibios, 11 ánales, 8 fochas y 8 conejos. Además se recogieron 890 huevos, 14 pollos y 9 aves vivas afectados directamente por los lodos, pero que pudieron ser recuperados.

Como consecuencias socio-económicas más destacables se produjo la pérdida total de las cosechas agrícolas afectadas, bien por la incidencia directa del vertido o bien por la posterior destrucción controlada realizada por parte de las autoridades. Destacando finalmente, la paralización de la actividad minera que afectó a más de 500 trabajadores que pasaron a una regulación temporal de empleo. Tras el accidente, las administraciones públicas, central y autonómica, pusieron en marcha una línea de actuación de emergencia que se denominó *Plan de Medidas Urgentes* y que comprendió el conjunto de intervenciones encaminadas a minimizar los impactos del vertido, tanto en los aspectos ambientales como en los socioeconómicos. En este sentido se podría comenzar por detallar cronológicamente algunos de los hechos más relevantes relacionados con este plan de actuación y que transcurrieron en los días posteriores al accidente:

- 25/04/98. El mismo día del accidente se constituyó el Comité Coordinador de Emergencias que tomó la decisión de levantar una escollera de contención en la zona fracturada de la balsa, a la vez que se inicia la construcción de un muro de contención del vertido a la altura de Vuelta de Arena.
- 26/04/98. Se construye un segundo muro de contención en el límite del Parque Nacional, a la altura del Lucio del Cangrejo, por desbordamiento del construido el día anterior.
- 27/04/98. Se inicia la retirada de fauna.
- 28/04/98. Se constituye un Comité Científico-Técnico de expertos entre numerosas universidades andaluzas y nacionales, la Estación Biológica de Doñana perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) y otras entidades científicas.

Se crea un Gabinete de Emergencias compuesto por entidades de las administraciones públicas.

Se prohíbe la pesca en todo el cauce del Guadiamar.

- 29/04/98. Se emite el primer informe del CSIC.
- 30/04/98. Se constituye un órgano competente entre la administración central y la autonómica denominado Comisión de Coordinación de la Recuperación de la Cuenca del Guadiamar que, posteriormente, se estructuró en 6 grupos de trabajo: 1. Seguimiento de la mina, 2. Retirada de lodos y recuperación de terrenos afectados, 3. Seguimiento de aguas y hábitats, 4. Agricultura, 5. Seguridad y vigilancia, 6. Salud.
- 03/05/98. Comienzan las labores de retirada de lodos.
- 09/05/98. Comienzan los trabajos de tratamiento del agua embalsada en Entremuros.

Se acometieron de forma prioritaria las tareas de retirada de lodos, que inicialmente se desarrollaron de forma conjunta por la Confederación Hidrográfica del Guadalquivir, por la empresa minera Boliden APIRSA y por las empresas públicas TRAGSA D.a.p. y EGMASA. También se acordó, previo informe favorable del ITGE, que los materiales retirados se depositaran en la antigua corta de la mina de Aznalcóllar.

3.1.1 Aguas superficiales

Las consecuencias inmediatas sobre las aguas del río Guadiamar fueron: un incremento de los sólidos en suspensión, con valores próximos a los 30.000 mg l⁻¹; la desaparición inmediata del oxígeno disuelto, con valores inferiores a 1 mg l⁻¹; la disminución del pH, sobretudo en el tramo norte donde se alcanzaron valores próximos a 4; y el aumento en la concentración de metales pesados, alcanzándose los 450 mg l⁻¹ de Zn, 230 mg l⁻¹ de Fe y 100 mg l⁻¹ de Mn. A los pocos días se restableció el pH y el oxígeno disuelto.

3.1.2 Aguas subterráneas

La influencia del vertido sobre este medio fue baja en líneas generales, a excepción de 4 pozos que se vieron afectados directamente por la entrada de lodos, aunque en los meses siguientes mostraron una disminución progresiva en el contenido en metales pesados debido, posiblemente, al efecto de dilución por el flujo de agua subterránea en el interior del acuífero. En el trabajo de Manzano *et al* (1999) se muestrearon en el mes de Mayo de 1998 un total de 47 pozos, detectándose en sólo 3 de ellos altos niveles en Zn, Mn, Pb, Co, Cd y Tl y en 9 niveles bajos de contaminación en los mismos metales anteriores.

3.1.3 Suelos

Numerosos estudios se realizaron inmediatamente después del vertido que dieron como resultado multitud de informes, trabajos y publicaciones de repercusión nacional e internacional (C.S.I.C., 1998; Simón *et al*, 1999; Cabrera *et al*, 1999; Vidal *et al*, 1999). En ellos se indicaron que los principales contaminantes aportados por el vertido fueron Cu, Zn, As, Cd, Tl y Pb, y que la contaminación se produjo, en principio por 2 vías: a) penetración de aguas ácidas con metales disueltos y b) penetración de lodos por grietas y poros del suelo. La composición química de las **aguas ácidas** que contaminaron los suelos se caracterizó por presentar altos contenidos medios en Zn (72.12 mg l⁻¹) y Mn (11.15 mg l⁻¹), concentraciones algo superiores a 2 mg l⁻¹ para el

Pb, As y Sb, valores que sobrepasan ligeramente 1 mg l^{-1} para el Co y Ni, y cantidades de 0.65 mg l^{-1} y 0.30 mg l^{-1} para el Cd y el Cu respectivamente (Simón *et al*, 1999)

Las concentraciones de los principales elementos contaminantes de los lodos se resumen en la Tabla 3.1.3

Metal	máximo	mediana	mínimo
Zn	8063.4	7183.5	6246.6
Pb	9635.9	9507.3	4352.9
Cu	2175.8	2009.1	1100.7
As	4122.6	3749.0	1473.0
Sb	957.9	786.2	394.1
Cd	36.8	28.6	22.9
Bi	86.6	76.4	37.9
Tl	66.8	57.1	33.1

Tabla 3.1.3 Principales contaminantes en lodos (mg kg^{-1}).

Table 3.1.3 Main pollutants in tailings (mg kg^{-1}).

Simón *et al* (1999) establecen diferencias en los distintos elementos en función de su vía prioritaria de contaminación: aguas ácidas o lodos. Así, el 100% del Bi que penetró en el suelo lo hizo a través del lodo, el As y Sb penetraron en un 95% en forma de lodos y 5% disueltos en las aguas ácidas. El Tl y Pb también contaminaron el suelo a través del vertido sólido fundamentalmente, obteniendo valores entre el 85% y el 75% para el aporte de estos metales por lodos. Por el contrario, la vía principal de entrada del Cu, Zn y Cd en los suelos fue debida en un 80% al aporte de las aguas ácidas, mientras que solo el 20% restante lo hizo por los lodos. En cualquier caso, la cantidad de lodo que penetró en cada suelo (en los 10 cm primeros osciló entre 1.5 y 151 g kg^{-1}) y estuvo directamente relacionada con el grado de desarrollo de la estructura.

El estudio estadístico entre los metales implicados, las vías de entrada y las propiedades de los suelos, puso de manifiesto el comportamiento diferencial entre algunos de los metales considerados. En este sentido, el grado de contaminación se correlaciona de forma negativa con el pH, indicando su tendencia a acidificar el suelo; mientras que la estructura se constituye como un factor determinante de la penetración del lodo en el suelo, siendo mayor en aquellos suelos con menor tamaño de estructura y mayor grado de desarrollo.

La contaminación por agua del As y Cu se correlaciona positivamente con la presencia de hierro libre, revelando una adsorción específica de estos metales por los óxidos de hierro. Finalmente, la contaminación por agua del Zn y Cd presenta una relación positiva con el pH, carbonatos, carbono orgánico y fracción fina (limo fino y arcilla), lo que pone de manifiesto que estos elementos tienden a unirse al complejo de cambio, a la vez que se aprecia cómo el pH tiende a favorecer estos procesos de sorción.

Tras los primeros estudios que cuantificaron los efectos inmediatos del vertido sobre los suelos, en todos se pone de manifiesto que el posterior proceso de desecación y oxidación del lodo empezó a actuar a los pocos días, incrementando de forma muy acusada la solubilidad de los metales y los niveles de contaminación descritos en esta primera fase. Así, al disminuir la humedad del lodo, la cantidad de SO_4^{2-} , Pb^{2+} y Cd^{2+} soluble del lodo se incrementó logarítmicamente (Simón *et al.*, 1999)

3.2 EFECTOS Y ACTUACIONES A CORTO PLAZO

3.2.1 Aguas superficiales

El estado de estas aguas evolucionó favorablemente, en el sentido de mantener los valores de pH y oxígeno disuelto próximos a los valores normales, mientras que las concentraciones de Zn y Mn se redujeron a 5 mg l^{-1} a las tres semanas del vertido. En Julio de 1998 la mayoría de las muestras de agua tenía valores de pH cercanos a 7, mientras que en Noviembre de ese mismo año ya se encontraban en el rango de 7.5 a 8.5, dentro de los valores considerados normales (Coopers & Lybrand, 1998)

Uno de los puntos más conflictivos en las semanas siguientes al vertido fue el agua embalsada en la zona de Entremuros. Las lluvias en las semanas inmediatamente posteriores al accidente (12 l m^{-2}) y las descargas de los campos de arroz, incrementaron el volumen de agua retenido hasta los 5 hm^3 . Aproximadamente, la mitad de esta agua se vertió directamente al Guadalquivir previo control de no sobrepasar los límites legales (Grimalt *et al.*, 1999). Los restantes 2.5 hm^3 de aguas ácidas retenidas se sometieron a los tratamientos físico-químicos descritos en el apartado anterior antes de ser vertidos al río Guadalquivir.

Las consecuencias de estos aportes aguas abajo y en el estuario del Guadalquivir se estudiaron por Palanques *et al.* (1999), indicando la presencia de altas concentraciones de Zn disuelto (20 veces superiores a los valores normales) un mes después del accidente. Seis meses más tarde, el C.S.I.C. en su 8º informe sigue detectando contaminación por Zn en el estuario del Guadalquivir, fundamentalmente en la fase disuelta. En el mismo informe se estudian las zonas húmedas más meridionales y se señala la ausencia de contaminación, a excepción de una zona muy limitada al sur del Parque Nacional de Doñana donde se superaron los 1100 ppb de Zn. Durante 1999 no se detectaron problemas de contaminación en el estuario del río Guadalquivir.

En lo referente al cauce del Guadiamar, un muestreo de los sedimentos del cauce un año después del accidente (marzo de 1999) reveló que sólo el 10% de las muestras no superaron los límites de intervención para zonas sensibles, el 73% superaron el límite en arsénico y el 85% lo superaron en cinc. A la vista de estos resultados se realizó una relimpieza por la Confederación Hidrográfica del Guadalquivir durante el verano de 1999. Estudios posteriores a esta relimpieza certificaron una reducción considerable de la contaminación residual (E.M.G.R.I.S.A., 1999). Durante el año 1999 las aguas del río Guadiamar no han presentado concentraciones metálicas significativas, salvo en el tramo norte donde ha habido episodios de bajada de pH e incrementos considerables en Zn.

3.2.2 Aguas subterráneas

El estado de estas aguas después del vertido indicó una buena evolución de este medio. Cinco meses después del accidente, Manzano *et al.* (1999) indicaron una disminución general en la concentración de metales. Posteriores estudios (Coopers &

Lybrand, 1998) pusieron de manifiesto la misma disminución de la contaminación en el tiempo. Un muestreo del C.S.I.C. a finales de 1998 realizado sobre 19 pozos situados en el acuífero del río Guadiamar y en el contacto con el acuífero de Almonte-Marismas, muestra altas concentraciones de Pb en uno sólo de ellos y débiles incrementos de As, Tl, Cd y Cu en otros 3, constatando un descenso general muy significativo en los niveles de contaminación y una disminución progresiva en el tiempo.

3.2.3 Aire

En esta fase se controló el estado de este medio debido a su alta sensibilidad y susceptibilidad a la propagación de la contaminación. Tras el depósito de los lodos y muy especialmente durante las tareas de retirada de los mismos, en las que intervino maquinaria pesada, se procedió al control de la calidad del aire tanto en el área afectada como en sus inmediaciones.

Los primeros estudios se encaminaron a la caracterización de las partículas en suspensión, estableciéndose que el 42% de las mismas tienen un tamaño inferior a 2.5 μm y el 74% son menores de 10 μm (se consideran partículas inhalables aquellas menores de 10 μm) y que los principales metales detectados fueron As, Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, Sn, Tl y Zn (Querol *et al*, 1999). Durante los meses de verano de 1998, los más secos, se alcanzaron máximos en las medias diarias del total de partículas en suspensión, llegando a los 201.5 $\mu\text{g m}^{-3}$ en Aznalcázar y a los 497.2 $\mu\text{g m}^{-3}$ en el cauce, donde se estaban realizando las labores de limpieza. Durante estos meses se superó en el 100% de los días el límite de 150 $\mu\text{g m}^{-3}$ establecido por la normativa vigente. Los niveles de metales pesados se incrementaron igualmente en 2 órdenes de magnitud con respecto a los de mayo de ese mismo año (C.S.I.C., 1998; 7º Informe).

A finales de 1998 se apreció un considerable descenso en los sólidos en suspensión, bajando hasta los 80 $\mu\text{g m}^{-3}$ de media mensual, tanto en Aznalcázar como en el cauce, favorecido fundamentalmente por las primeras lluvias tras el verano. La disminución de la concentración en metales pesados es también clara, aunque siguen detectándose puntualmente valores altos (C.S.I.C., 1998; 9º Informe). Terminada la primera limpieza generalizada a principios de 1999, ya no se superaron los valores de referencia en sólidos en suspensión, obteniéndose valores siempre por debajo de los 75 $\mu\text{g m}^{-3}$. En cuanto al contenido en metales pesados tampoco se sobrepasaron los límites establecidos en el material particulado atmosférico.

3.2.4 Vegetación y fauna

Durante los primeros meses posteriores al accidente, los efectos sobre los ecosistemas implicados, tanto vegetales como animales, se estudiaron con detalle en numerosos trabajos (C.S.I.C., 1998; Coopers & Lybrand, 1998; Blasco *et al*, 1999; Murillo *et al* 1999; Benito *et al*, 1999), entre los que destacan las siguientes conclusiones generales:

La **vegetación** se vio intensamente afectada por las tareas de retirada de lodos. Se extrajo por completo la cubierta vegetal, apareciendo daños significativos en numerosos ejemplares arbóreos. La vegetación que surgió tras el accidente lo hizo fundamentalmente en la zona de Entremuros, debido a la acumulación de agua durante varios meses. En las plantas de este sector se encontraron niveles altos de metales

pesados, superándose de 5 a 25 veces los niveles normales en Fe y Mn y hasta 80 veces los de Zn, procediéndose a la retirada y destrucción de esta vegetación contaminada. En el resto del área se pusieron en marcha estudios de fitoregeneración de los suelos afectados con especies acumuladoras de metales pesados. Las más aptas para estos fines fueron diferentes especies del género *Brassica*, con capacidad para extracción simultánea de varios de los metales presentes tales como Pb, Zn, Cu y Cd.

La influencia de la contaminación sobre la **fauna** tuvo respuestas muy diversas en función de las especies consideradas. La vida animal asociada directamente al Guadiamar (perifiton, crustáceos, moluscos y peces), que desapareció por completo tras el accidente, comenzó una lenta mejoría incrementando algo su diversidad y su densidad de población a los 6 meses del accidente. Los metales pesados detectados en ella fueron Zn y Cu fundamentalmente, aunque 3 meses después se apreció un incremento en Cd, Pb, Cu y Zn, por lo que continuó la prohibición de pesca en la zona. Las aves del área contaminada también presentaron niveles altos en Zn y Cu y, en menor medida, en Cd, Pb y As.

En zonas cercanas al vertido, entorno de Doñana y estuario del Guadalquivir principalmente, no se encontraron niveles de contaminación destacables para peces, crustáceos y moluscos, aunque algunos individuos superaron los límites legales en Cu, Cd y As inorgánico. En las aves del entorno, la incidencia de la contaminación fue muy baja, detectándose, sólo en algunos de los individuos, niveles altos de metales pesados.

Cabe destacar que la mayoría de los trabajos consultados ponen de manifiesto que los efectos reales del vertido sobre la vegetación y la fauna deben verse en estudios de monitorización y control a más largo plazo.

3.2.5 Suelos

En líneas generales, la limpieza de los suelos afectados por el vertido se realizó de forma diferente en función de las características particulares del terreno. En la zona norte del área de estudio, donde en algunas zonas se alcanzaron espesores de lodo superiores al metro y medio, la limpieza se realizó con maquinaria pesada y se caracterizó por una sobreexcavación generalizada, más intensa en las zonas próximas al cauce, donde se llegó a eliminar más de un metro del suelo original. En el resto de zonas, en las que el espesor de la capa de lodo fue inferior a los 30 cm y de forma dominante de unos pocos centímetros, las tareas de limpieza se llevaron a cabo con maquinaria ligera, lo que contribuyó a respetar la mayoría del suelo subyacente, incluso en las zonas del cauce afectado. Estimaciones posteriores indicaron que del total del volumen retirado, un 38% corresponde a lodos, mientras que el 62% restante pertenece a la capa superior del suelo subyacente (Coopers & Lybrand, 1998)

En cuanto a la zona de Entremuros, donde no se depositaron lodos pero sí pasaron las aguas ácidas, se procedió al tratamiento y depuración de las mismas. Parte del agua embalsada se vertió directamente al Guadalquivir previa comprobación del cumplimiento de los parámetros de calidad de las aguas por la legislación vigente. El resto fue sometida a tratamientos físico-químicos de elevación del pH con cal, hidróxido sódico y carbonato sódico, de precipitación en un tanque de decantación y de depuración en la depuradora construida en la misma zona afectada. Consecuencia de estos procesos se produjo la acumulación de metales en los primeros centímetros del

suelo. Tras el desembalse del agua se procedió a la retirada de la vegetación existente junto con los primeros centímetros del suelo subyacente.

El incremento de la contaminación en el tiempo debido a la oxidación de los lodos y formación de sulfatos complejos solubles, se estableció por diversos autores (López-Pamo *et al.*, 1999; Alastuey *et al.*, 1999; Simón *et al.*, 2001). En el segundo de los trabajos mencionados se caracterizaron las costras blancas superficiales que se formaron por ascenso capilar, las cuales estaban dominadas por sulfatos solubles de Ca, Mn, Mg, Fe, Zn, Cd y Cu principalmente.

Durante el mes siguiente al accidente, se pone claramente de manifiesto la rápida oxidación del lodo pirítico, la solubilización de los contaminantes, fundamentalmente del Zn, Cd y Cu, y el descenso brusco del pH debido a las reacciones producidas (Simón *et al.*, 2001). Este mismo autor (comunicación personal) relaciona la concentración total de cada contaminante presente en los primeros 10 cm (en mg kg^{-1}) con la raíz cuadrada del tiempo transcurrido desde el accidente en días, siendo el Sb, Bi y As los elementos que sufren un mayor incremento. Por todo ello, se llega a indicar que la rápida eliminación de la capa de lodos contaminantes es esencial para evitar el agravamiento del estado de contaminación de los suelos. No obstante, también se señala que los metales pesados tienden a concentrarse en los primeros centímetros del suelo, por lo que el riesgo de contaminación de las aguas subterráneas es bajo.

Tras la primera limpieza se procedió a la ejecución de un plan de tratamiento que consistió en la aplicación de enmiendas de diversa naturaleza (O.T.R.G., 1998). En primer lugar se aplicaron enmiendas calizas con materiales ricos en CaCO_3 , tales como espumas de azucareras y cenizas procedentes de la caldera de recuperación en el proceso de fabricación de pasta de celulosas, con el fin de elevar el pH y fijar en el suelo los contaminantes presentes. La aplicación media de encalante en los suelos ácidos fue de 40 t ha^{-1} , mientras que en los suelos básicos fue de 20 t ha^{-1} . En segundo lugar se realizaron una serie de enmiendas orgánicas con diferentes productos de deshecho, con el objetivo de mejorar el suelo y favorecer un ambiente reductor. Finalmente, en el tramo norte, se aplicaron productos alcalinos por estimarse esta zona como de mayor riesgo por la elevada presencia de contaminantes.

La aplicación de estas enmiendas se realizó mediante maquinaria que favorecía el reparto del producto sobre el terreno, el pase de una grada ligera, un subsolado en aquellos suelos más compactados, y un encalado manual en el cauce, en los taludes del cauce y en los terrenos comprendidos entre el arbolado. Tras la aplicación de las diferentes enmiendas, se realizó un muestreo sistemático de todas las zonas en el que se valoró el grado de contaminación residual de los suelos afectados. Para establecer el grado de limpieza adecuado, se utilizó el azufre pirítico como indicador, siendo el límite máximo del 0.3% de azufre pirítico (ó 1% de lodo en el suelo).

En lo referente al estudio de la movilidad de los principales metales encontrados hay opiniones diferentes. Así, Vidal *et al* (1999) establecen 3 grupos de movilidad entre los elementos dominantes de la contaminación: alta para el Cd y Zn, media para el Cu y baja para el Pb, As, Tl y Bi. En este sentido Diaz-Barrientos *et al* (1999) señalan como elementos potencialmente móviles al Pb y Zn y, en menor medida al Cu. Finalmente el C.S.I.C. (1998) en su 8º informe ordena del siguiente modo los metales dominantes en función de su grado de movilidad: $\text{Tl} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{As} > \text{Pb}$.

3.3 ACTUACIONES A LARGO PLAZO

Dentro de este apartado se incluyen las medidas adoptadas por la administración pública y que se corresponden con una línea de actuación a largo plazo. Este conjunto de medidas se agruparon en el Programa de Investigación del Corredor Verde del Guadiamar, que se inició en el año 1999 y continúa activo en la actualidad.

- *El Corredor Verde del Guadiamar.*

Surgió como una línea de actuación a largo plazo que, impulsado por la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía, se configuró como un proyecto de gestión integral de la cuenca del Guadiamar. En él se proponen actuaciones de control y remediación de la contaminación residual, junto con las tareas de restauración de dicha cuenca. El objetivo final de este proyecto es la instauración de un corredor ecológico (Saunders y Hobbs, 1991) que sirva como unión entre dos grandes sistemas naturales como son el Parque Nacional de Doñana y Sierra Morena, con el fin de salvaguardar la biodiversidad y la conexión entre estas dos zonas biogeográficas.

En este proyecto participan un total de 17 universidades españolas de las que se han implicado 49 Departamentos (entre los que se encuentra el de Edafología y Química Agrícola de la Universidad de Granada) y 11 centros e instituciones científicas nacionales, la mayoría de ellas pertenecientes al Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

Las cuatro grandes líneas de actuación que comprende este programa son:

- *Seguimiento, vigilancia, control y remediación de la contaminación generada por el vertido minero de Aznalcóllar.*
- *Diseño del corredor ecológico del Guadiamar.*
- *Restauración ecológica de los ecosistemas del río Guadiamar y de su llanura aluvial.*
- *Integración de los sistemas naturales y humanos de la cuenca del Guadiamar.*

En lo referente a suelos y dentro de la primera línea de actuación mencionada, se resalta el subprograma denominado *Estudio de la contaminación del suelo y técnicas de tratamiento de inmovilización de metales en la cuenca del Guadiamar*, que comprende el seguimiento de la contaminación residual generada por el vertido minero y la evaluación de la efectividad de las medidas de remediación aplicadas, del que formamos parte el personal de la Sección de Ciencias del Departamento de Edafología y Química Agrícola de la Universidad de Granada.

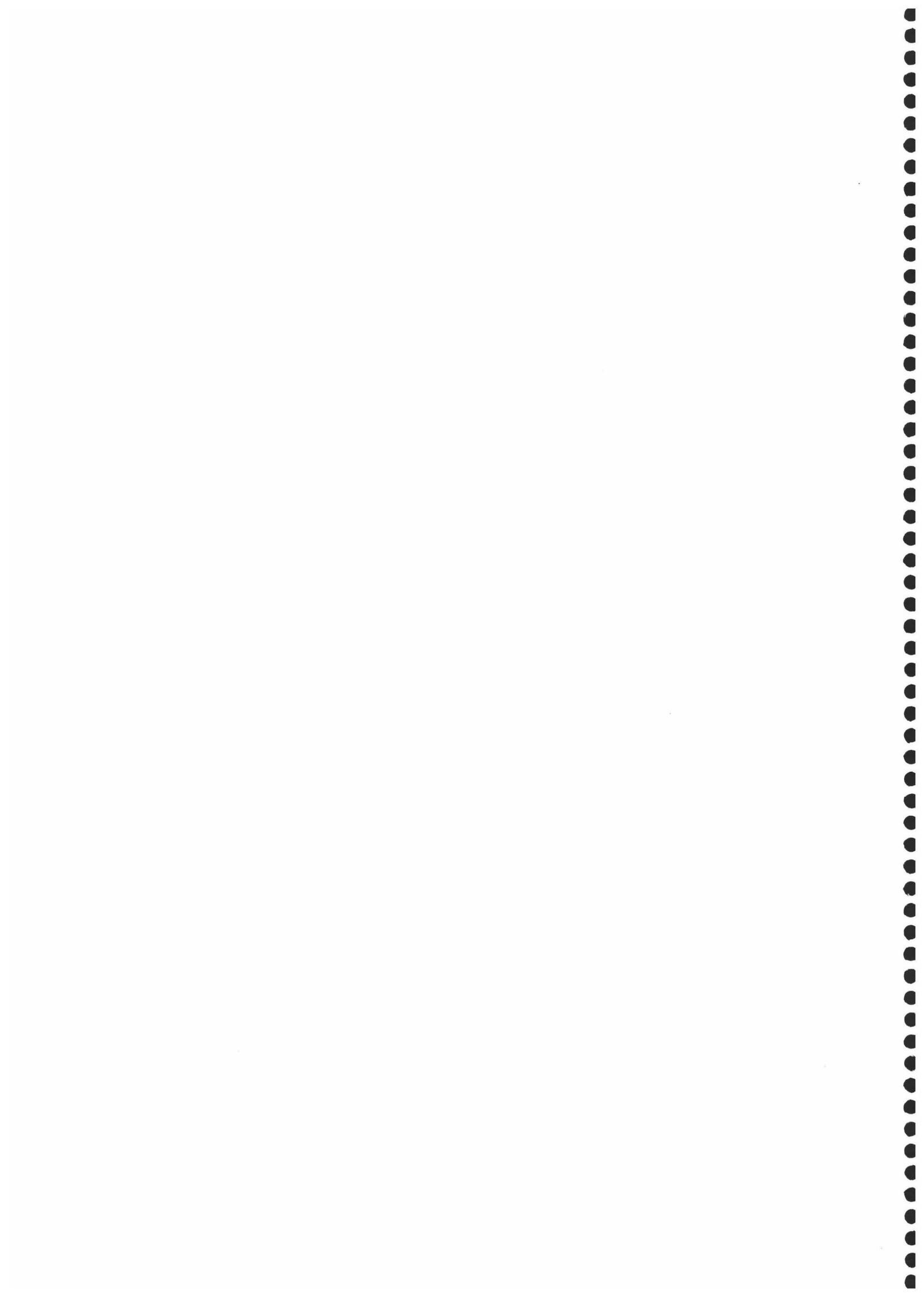
El funcionamiento de estas líneas de investigación se recoge en el Programa de Investigación del Corredor Verde del Guadiamar (PICOVER 1999-2002), que en la actualidad se encuentra en plena fase de desarrollo.



4. OBJETIVOS

La magnitud del vertido procedente de la mina de pirita de Aznalcóllar (S España), a pesar de la catástrofe, nos ha proporcionado la oportunidad de abordar un amplio rango de experimentos científicos. Especialmente, el estudio del impacto de la contaminación sobre las propiedades de los suelos. En esta tesis, se evalúa la contaminación tanto en relación con la superficie como con la profundidad del suelo afectado, a la vez que se monitoriza en el tiempo. El objetivo fundamental es, a través de estimar la escala del daño y su evolución, conocer la efectividad de las acciones de remediación emprendidas.

The magnitude of the spill from the pyrite mine of Aznalcóllar (S Spain), despite the catastrophe, has provided the opportunity to conduct a variable range of scientific experiments, especially concerning the impact of pollution on soil properties. In this thesis, a study was made of the distribution of the toxic elements over the surface area as well as in depth, and how the pollution evolved over time. The fundamental aim is, by assessing the degree of the damage and its implications, to evaluate the effectiveness of the remedial action taken.



5. MATERIAL Y MÉTODOS

5.1 TOMA DE MUESTRAS

La fase de toma de muestras, en este tipo de estudios de contaminación de suelos es una etapa fundamental, ya que el modo, tipo y cantidad del muestreo pueden condicionar los resultados posteriores. Para muchos autores es la etapa más importante del análisis de suelos, ya que por muy buenas que sean las técnicas analíticas empleadas, los resultados no son válidos si no son representativos de la zona y material a analizar.

En los estudios de contaminación este problema es especialmente delicado, debido fundamentalmente a las grandes superficies que se suelen ver afectadas. Por tanto, esta primera fase debe asegurarnos una representatividad de los resultados en el sentido de obtener un conocimiento lo más próximo a la realidad del fenómeno a estudiar. En este sentido, hay definidos multitud de diseños de muestreo específicos para la caracterización de fenómenos de contaminación medioambiental (Gilbert, 1987). En la Figura 5.1.1 se esquematizan los diseños más utilizados.

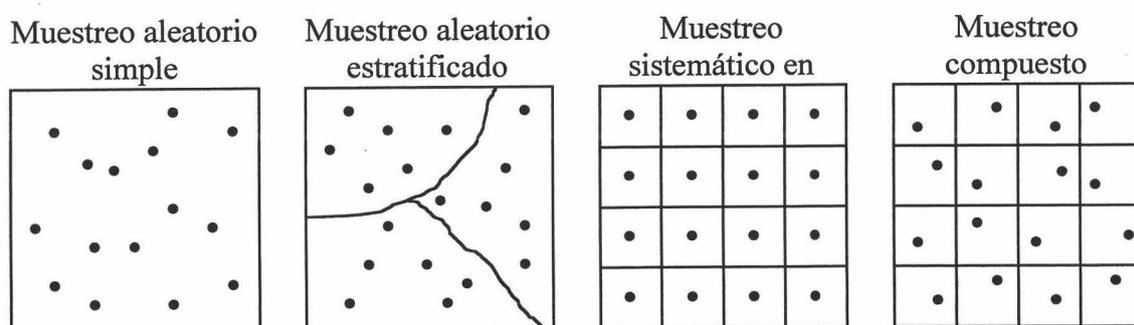


Figura 5.1.1 Diseños de muestreo bidimensionales (superficie). (Gilbert, 1987).

Figure 5.1.1 Two-dimensional sampling designs (surface) (Gilbert, 1987).

De los diseños anteriores, el más adecuado para este tipo de trabajos es el muestreo compuesto aleatorio en rejilla, ya que posee las ventajas de ambos tipos de diseños individuales. En el estudio de suelos, los diseños bidimensionales para superficie son válidos, ya que la metodología a seguir lo único que hace es repetir en profundidad el muestreo sobre los mismos puntos seleccionados en superficie. La introducción del tiempo como variable en el muestreo se realiza repitiendo la extracción de muestras sobre los mismos puntos, para obtener, por comparación, la respuesta y evolución de la contaminación que se pretende estudiar.

La distribución de los contaminantes en el caso del vertido aquí estudiado, no puede considerarse "a priori" como aleatoria, ya que el origen de los mismos parte de un punto focalizado como es la balsa de acumulación. Por tanto, de haber alguna tendencia, ésta estaría condicionada por la distancia al origen del vertido (con carácter directo o inverso en función del estado, densidad y solubilidad de los elementos implicados). En este tipo de distribuciones, el muestreo sistemático es mejor que el muestreo aleatorio, ya que la media estimada de los datos de un área tendrá una varianza igual o más pequeña que la que se obtendría en el muestreo aleatorio (Corchan, 1977). Otra ventaja del muestreo sistemático es que nos aseguramos que todas las áreas están representadas.

Teniendo en cuenta lo anterior, en el presente estudio se procedió, en primer lugar, a dividir la zona afectada según una rejilla centrada de 400m x 400m, tomando como posibles puntos de muestreo no sólo el centro, sino también los nodos de intersección de la rejilla (Fig. 5.1.2), con el fin de incrementar la densidad de puntos y obtener así una mayor representatividad de todas las posibles heterogeneidades.

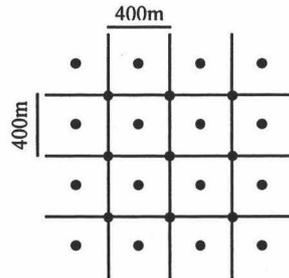


Figura 5.1.2 Diseño de toma de muestras utilizado.

Figure 5.1.2 Sampling design used.

Debido al elevado número de muestras que se obtienen por este método (333 puntos de muestreo a tres profundidades = 999 muestras) y, teniendo en cuenta que otra de las características esenciales en esta fase de trabajo es la viabilidad de la misma, se optó por reducir el número de muestras. Para ello, numeramos los 333 puntos de forma correlativa, elegimos uno de ellos al azar y a partir de él se fue tomando uno de cada cuatro.

Una vez en el punto de muestreo, es donde se introduce la aleatoriedad en esta fase. Debido a lo llamativo de la contaminación por lodos piríticos, con el fin de no influenciarse por la apreciación visual de este agente contaminante (color gris muy oscuro), se procedió, una vez situado en la localización de la muestra, a la elección del punto exacto de forma aleatoria mediante la utilización de los cuadrados aleatorios. El punto elegido se consideró el centro de un cuadrado de 10m x 10m (Fig. 5.1.3) A continuación se procedió a la toma de una muestra compuesta a cada profundidad considerada (0-10 cm, 10-30 cm y 30-50 cm). Esta muestra compuesta constaba de una cantidad de 250 g aproximadamente de cada una de las cuatro esquinas y del centro del cuadrado, mezclada y homogeneizada en el posterior proceso de preparación para los análisis.

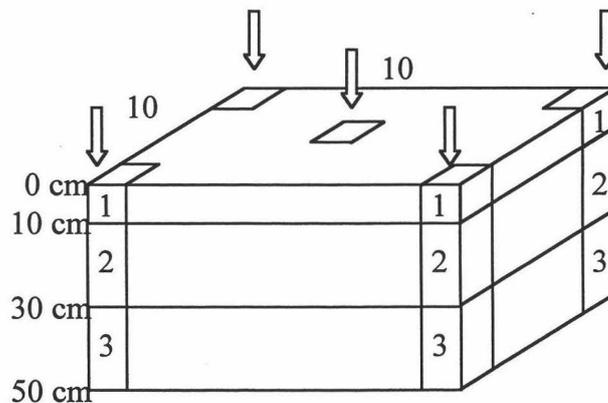


Figura 5.1.3 Toma de muestras compuestas en cada punto de muestreo seleccionado.

Figure 5.1.3 Multiple-sampling at each sampling point selected.

Los puntos de muestreo seleccionados coinciden, por tanto, con el diseño compuesto sistemático y aleatorio. Se seleccionaron un total de 100 puntos que, a las profundidades, consideradas supusieron un total de 300 muestras (Fig. 5.1.4).

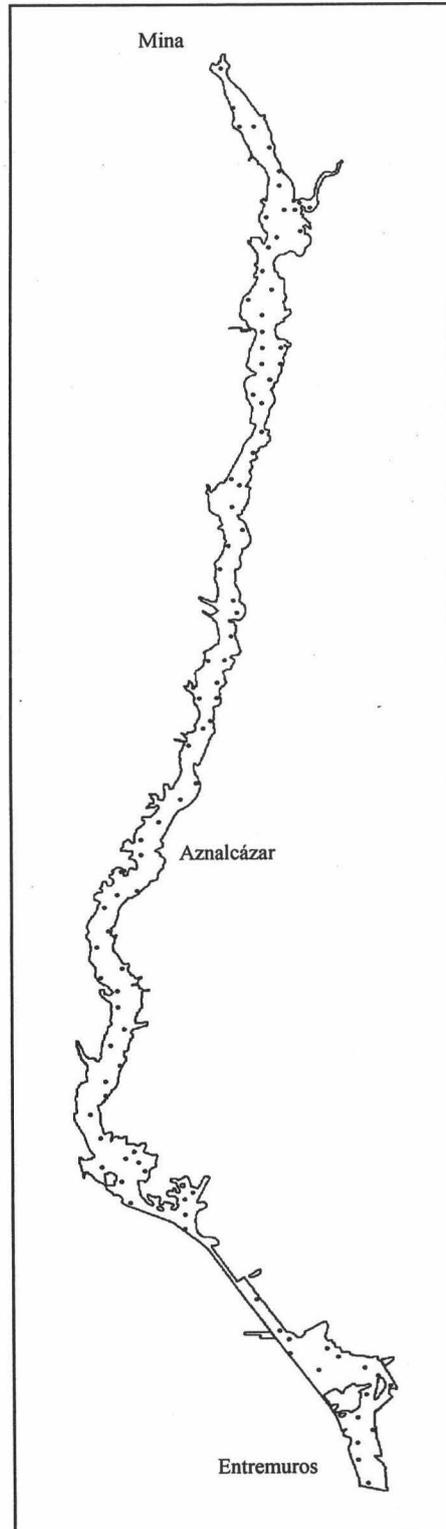


Figura 5.1.4 Localización de los puntos muestreados.

Figure 5.1.4 Location of the sampled points.

5.2 SUELOS AFECTADOS

Los suelos afectados por el vertido son en su mayoría poco desarrollados y ligados al régimen fluvial de aportes continuos, o a una influencia antrópica muy importante debido a la presencia mayoritaria de cultivos en la zona. Por otra parte, el estudio de la contaminación debe realizarse de forma prioritaria teniendo en cuenta la profundidad de penetración de los agentes contaminantes, independientemente de los horizontes que tenga el suelo. En este contexto no tiene sentido la descripción de perfiles tipo ya que el escaso desarrollo del suelo y el tipo de estudio no lo requieren.

Las dos tipologías de suelos dominantes en la zona (Cabrera *et al*, 1999) están asociadas al cauce fluvial actual. Según Soil Survey Staff (1999), la mayoría se incluyen en el orden Entisols, definidos como suelos con muy poca o ninguna evidencia de desarrollo de horizontes edáficos. Dentro de ellos el suborden Fluvent, gran grupo Xerofluvent, subgrupo Typic Xerofluvent, son los mayoritarios en la zona comprendida entre la mina y el vado del Quema. Al sur de esta zona domina el suborden Orthent, gran grupo Xerorthent, subgrupo Typic Xerorthent hasta llegar a la zona de marismas en la que se pasa a suelos con carácter salino. Los equivalentes en la clasificación de la FAO, ISRIC, ISSS, (1998) se corresponden, para el subgrupo de los Typic Xerofluvent, con el grupo de los Fluvisoles (unidades de suelos Calcaric Fluvisols y Eutric Arenic Fluvisols), mientras que los del subgrupo Typic Xerorthent coinciden en su mayoría con el grupo de los Regosoles (unidades de suelos Calcaric Regosols y Calcaric Hiposalic Regosols).

Además de estos suelos dominantes se han descrito otros en la zona (C.E.B.A.C., 1978). Así, en el norte del área de estudio también se ha visto afectado por el vertido el nivel de terrazas más joven, donde se desarrollan suelos pertenecientes al gran grupo de los Haploxeralfs, que según FAO pueden clasificarse como Luvisoles háplicos y Luvisoles eútricos, encontrándose en alguna de las terrazas de la margen izquierda Luvisoles calcáricos y Luvisoles crómicos. Otras tipologías descritas son los Solonchack gleicos, cálcicos y gypicos, que aparecen ya en la parte final de área estudiada, en la zona de marisma, siendo los suelos dominantes en este tipo de sectores con antigua influencia marina.

Por último, también se han encontrado en el tramo medio y superior pequeñas superficies de otros suelos minoritarios tales como Vertisoles gypicos o cálcicos y Cambisoles vérticos y calcáricos, aunque su presencia y representatividad es mucho más restringida.

5.3 TÉCNICAS ANALÍTICAS

Una vez recogidas las muestras se llevaron al laboratorio, se extendieron y se secaron al aire y, tras homogeneización de la muestra, proceso realizado con especial cuidado ya que se trataba de muestras compuestas, se realizó una molienda suave. Posteriormente se tamizaron a 2 mm para la obtención de la fracción tierra fina necesaria para los análisis. La grava se separó y se calculó el porcentaje con respecto al total de muestra tomada. Tras esta preparación se procedió a realizar los análisis de laboratorio detallados a continuación.

- *Textura*, se realizó por el método de la pipeta tras eliminación de la materia orgánica con H₂O₂, dispersión con polifosfato sódico y agitación mecánica por volteo (Loveland y Whalley, 1991)
 - *pH*, se midió potenciométricamente con electrodo de vidrio en una suspensión suelo:agua de 1:2.5 en un aparato CRISON digit 501.
 - *pH de oxidación*, se midió en una solución de H₂O₂ al 33% (pH 3) en relación suelo:solución de 1:20, tras conclusión de la reacción (6 horas) en el mismo aparato antes indicado (Urrutia *et al.*, 1992)
 - *CaCO₃ equivalente*, se determinó por ataque con ClH 1:1 en recipiente hermético y lectura de la presión de CO₂ liberada en manómetros de agua y mercurio, según el método de Barahona *et al* (1984)
 - *Carbono y azufre totales*, se analizaron por combustión seca a 1100°C con un equipo automático LECO-SC32.
 - *Carbono orgánico (C.O.)* se determinó por la diferencia entre el carbón total y el carbón inorgánico procedente del CaCO₃.
 - *Capacidad de intercambio catiónico (C.I.C.)*, se determinó con acetato sódico 1N a pH 8.2 y medida del sodio en fotómetro de llama METEOR mod. NAK-II.
 - *Conductividad eléctrica (C.E.)*, se determinó en el extracto de la pasta saturada y se midió a 25°C con electrodo de vidrio en un aparato CRISON mod. 522. La *conductividad eléctrica calculada (C.E.c.)* se estimó diluyendo los valores de conductividad del extracto a valores situados entre 0.1 y 0.3 dS m⁻¹ y multiplicando por la dilución según Simón *et al.* (1994)
 - *Cloruros y sulfatos* se midieron por cromatografía líquida en un Ion Chromatograph DIONEX DX-120.
 - *Compuestos amorfos de hierro, aluminio y manganeso (Fe_o, Al_o, Mn_o)*, se extrajeron con una solución de ácido oxálico y oxalato amónico a pH 3 (Schwertmann y Taylor, 1977) y se midieron en un espectrofotómetro de adsorción atómica PERKIN-ELMER 305B.
 - *Elementos mayoritarios totales*, Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P y Ti, se midieron, previa elaboración de pastilla, por Fluorescencia de rayos X en un espectrómetro Philips PW 1404.
 - *Elementos contaminantes totales*, se procedió a la molienda muy fina (< 0.05 mm) de las muestras, la digestión en ácidos fuertes (HNO₃ + HF + HCl) y la medición por ICP-MS con un espectrómetro PE SCIEX ELAN-5000A.
 - *Formas de los elementos contaminantes totales:*
 - Formas *solubles en agua (A)*, medidas directamente en el extracto de la pasta saturada, previa acidificación con HNO₃ concentrado.
 - Formas extraíbles con CaCl₂ (CA) (0.01M) (Novozamsky *et al*, 1993)
 - Formas extraíbles con ácido acético (AC) (0.43M) (Ure *et al*, 1993)
 - Formas extraíbles con EDTA (ácido etilendiamintetraacético) (0.05M a pH 7) (Quevanviller *et al*, 1998)
 - Formas extraíbles con ácido oxálico-oxalato amónico (OX) a pH3 (Schwertmann y Taylor, 1977)
- Los elementos contaminantes de los diferentes extractos se midieron por ICP-MS con un espectrómetro PE SCIEX ELAN-5000A.

En líneas generales, los metales extraídos con agua son la fracción soluble (Viets, 1962; Sposito *et al.*, 1982) y los extraídos con CaCl₂ se asocian a la fracción cambiante (McLaren y Crawford, 1973; Jones *et al.*, 1984). Los extraídos con ácido acético se han considerado por muchos autores como los biodisponibles, se asocian a la

fracción ligada a carbonatos y también específicamente ligados a óxidos y a materia orgánica (McLaren y Crawford, 1973; Louma y Jenne, 1976; Stover *et al.*, 1976; Beckett, 1989). Los extraídos con EDTA, considerados también como la fracción bioasimilable por algunos autores, se asocian a carbonatos, precipitados inorgánicos, óxidos amorfos y ligandos orgánicos (Louma y Jenne, 1976; Stover *et al.*, 1976; Rendell *et al.*, 1980; Sposito *et al.*, 1982; Beckett, 1989). Por último, los extraídos con oxálico-oxalato se estima que están ligados a los óxidos (Chao y Zhou, 1983; Ure, 1995). El poder de extracción de estos reactantes va en orden creciente a como aquí se han presentado (A < CA < AC < EDTA < OX), por lo que una solución es capaz de extraer formas consideradas en las soluciones anteriores (Fig 5.3.1), aunque no ocurre así con todos los elementos ni en todos los tipos de suelos. Esquemáticamente se puede establecer la siguiente relación entre ellos:

	Soluble	Cambiable	Sorbido y orgánicamente ligado	Ligado a óxidos 2 ^{tos} y arcillas
A	_____			
CA	_____	_____		
AC	_____	_____	-----	
EDTA	_____	_____	-----	-----
OX	_____	_____	-----	-----

Figura 5.3.1 Principales formas en que se encuentran los metales en el suelo y su extracción por los distintos reactantes utilizados (Ure, 1995).

Figure 5.3.1 Main forms to find the metals in soils and their extraction by the different reagent used (Ure, 1995).

Los resultados obtenidos mediante todas las técnicas analíticas anteriores se procesaron y trataron estadísticamente con los programas de análisis estadístico SPSS versión 9.0.1 para Windows.

La distribución areal de la contaminación se ha llevado a cabo utilizando algoritmos de mínima distancia euclídea con el programa informático Surfer 7.0, definiendo una serie de intervalos en función de la intensidad de la carga de los distintos contaminantes, a partir de los datos de localización (GPS) y los valores obtenidos en los análisis de laboratorio. Posteriormente se diseñó un código de colores según niveles de contaminación. Una vez generados los distintos mapas se diseñó un sistema de integración y contaje de pixels según los diferentes niveles de color, calculando el porcentaje de cada una de las superficies.

A fin de avanzar en el conocimiento del efecto que tiene el CaCO₃ frente a este tipo de contaminación, diseñamos una experiencia de laboratorio consistente en añadir a diferentes tamaños de grano de calcita distintas cantidades de una solución contaminante proveniente de la oxidación de los lodos de la zona.

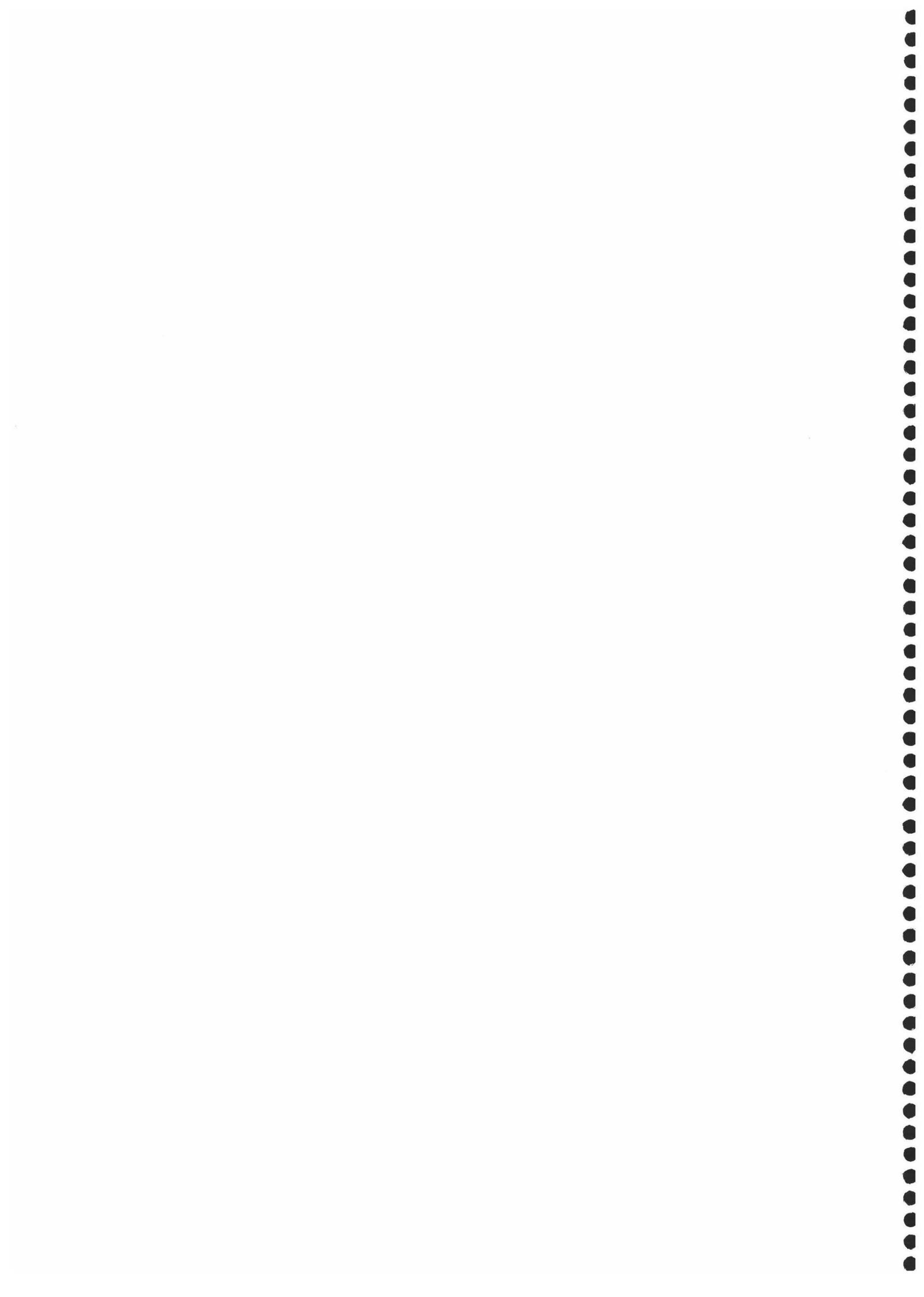
En primer lugar, se obtuvieron por molienda y posterior tamizado de una caliza con un 96,75% de riqueza en CaCO₃, los diferentes tamaños de grano: de 2 a 0.5 mm, de 0.5 a 0.1 mm, de 0.1 a 0.05 mm y < 0.05 mm. A cada una de las fracciones se le calculó la *Superficie Específica* con CaCl₂ (Keeling, 1961) y el pH en agua y en KCl 0.1N por el procedimiento ya descrito. En segundo lugar se preparó la solución

contaminante haciendo reaccionar 10 g de lodo con 1000 cm³ de H₂O₂ al 15% durante 3 días (Urritia *et al*, 1992). Posteriormente, a 5 g de cada fracción se añadieron 10, 30, 50 y 100 ml de la solución contaminante y se mantuvieron en contacto durante 3 días.

Una vez llevada a cabo la reacción se extrajeron los sobrenadantes y tanto a la solución contaminante como a los diferentes sobrenadantes se les midió el *pH*, la *CE* y la *CEc*; así como el contenido en *Ca*, *Mg*, *Na*, *K* y *Fe* por absorción atómica, los *sulfatos* y *cloruros* solubles por cromatografía líquida y los *metales pesados* por ICP-MS. Por diferencia entre la concentración en la solución contaminante y en los diferentes sobrenadantes se obtuvo la cantidad precipitada de cada elemento.

A las distintas fracciones de calcita, una vez extraído el sobrenadante, se les determinó el *pH* en agua y KCl y el contenido en carbonato cálcico equivalente; además del contenido en *yeso* siguiendo el método del U.S. Salinity Laboratory Staff (1973)

Finalmente, los granos de calcita se estudiaron por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) tanto en probetas pulidas, como en grano suelto. Se utilizó un aparato CARL ZEISS DSM 950 con detector de BSE por monocristal YAP, detector de EDX, LINK Analítical Pentafet, Si (Li), sistema de microanálisis LINK ISIS de OXFORD y detector de Catodoluminiscencia de PanaCL 302 de OXFORD. Se realizaron microfotografías digitales SE y BSE y microanálisis cuantitativos por energía dispersiva de rayos X (EDX)



6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 PROPIEDADES DE LOS SUELOS

6.1.1 Estado previo al accidente

En este tipo de estudios es fundamental caracterizar y conocer a fondo las propiedades de los suelos afectados, ya que son las que van a controlar en gran medida la dinámica y el comportamiento de los elementos contaminantes implicados. Como se ha visto en apartados anteriores hay una escasa variabilidad en cuanto a tipologías de suelos afectados, lo que hace que algunas propiedades de los mismos (p. ej. materia orgánica) no tengan un rango de variación lo suficientemente amplio como para apreciar su influencia en el comportamiento de los contaminantes.

A partir de los datos analíticos (pH, carbonato cálcico, textura, materia orgánica, capacidad de intercambio catiónico, etc.) agrupamos las muestras de suelos de forma que, dentro de cada grupo, las propiedades mantuvieran un cierto grado de similitud y homogeneidad y, entre grupos, las diferencias fueran significativas; lo que nos permitiría el estudio comparativo de la contaminación al variar significativamente las propiedades de los suelos a lo largo de la zona afectada. Para llevar a cabo esta agrupación realizamos un Análisis de Conglomerados Jerárquicos (Cluster) en el que se utilizaron todas las propiedades de los suelos. En este caso se hizo mediante el método de la distancia euclídea al cuadrado y se obtuvo el dendrograma de la Figura 6.1.1 A partir de este dendrograma establecimos 5 tipos de muestras de suelos, a las que en adelante nos referiremos como tipos de suelos, y cuya representación espacial se presenta en el mapa de “Tipos de suelos” de este capítulo.

Al mismo tiempo que se separaban los tipos de muestras dominantes, se procedió a estudiar estadísticamente las principales propiedades de las mismas, prestando especial interés a aquellas que pudieran participar más activamente en la dinámica de los elementos contaminantes e introduciendo el tipo de suelo obtenido del dendrograma (cluster) como una variable más. Debido al gran número de muestras y a la enorme variabilidad en algunas de las propiedades, procedimos a analizarlas mediante el procedimiento denominado Modelo Lineal General Multivariante (SPSS v.9.0). Dicho tratamiento estadístico consta de un análisis de regresión y un análisis de varianza para variables dependientes múltiples por una o más variables de factor, al tiempo que puede realizar pruebas “post hoc” de comparaciones múltiples para evaluar las diferencias entre las medias específicas de cualquier variable que haya mostrado diferencias significativas ($p < 0.05$). Los resultados de este procedimiento van encaminados a establecer la existencia o no de diferencias significativas entre las muestras de suelos, tanto en profundidad como entre los distintos tipos de suelos definidos, con el fin de dar validez a las variaciones de las propiedades consideradas respecto su participación en la dinámica de los elementos contaminantes dentro del suelo.

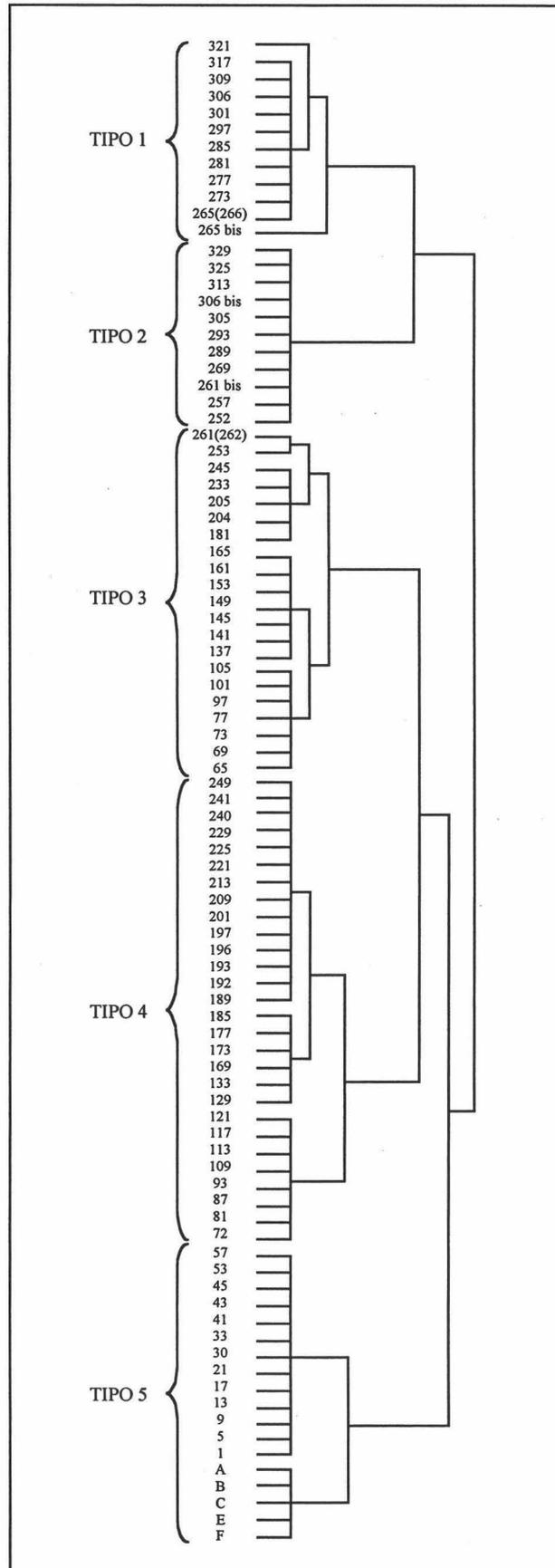


Figura 6.1.1 Dendrograma tipo cluster de todas las muestras de suelos estudiadas según sus propiedades.

Figure 6.1.1 Cluster type dendrogram of all soil samples according their properties.

De este primer análisis se deduce que no hay diferencias significativas en ninguna de las propiedades de los suelos con la profundidad. Esto coincide con lo citado en el apartado de las tipologías de suelos afectados, en el que se indica que son suelos poco evolucionados y, por tanto, con poca o ninguna diferenciación de horizontes. Las mayores diferencias podrían darse en la textura, ya que gran parte de ellos son suelos ligados al régimen fluvial, pero la profundidad considerada (50 cm) no es suficiente como para apreciar tales diferencias.

		TIPOS									
		1		2		3		4		5	
Profundidad		Media	D.T.	Media	D.T.	Media	D.T.	Media	D.T.	Media	D.T.
pH	0-10 cm	4.96	1.96	5.27	1.78	7.28	0.54	7.46	0.62	7.77	0.32
	10-30 cm	5.79	1.92	6.06	1.78	7.78	0.40	7.81	0.66	8.12	0.21
	30-50 cm	6.59	1.46	6.25	1.75	7.93	0.27	7.96	0.62	8.20	0.16
	Total	5.78	1.87	5.86	1.77	7.66	0.50	7.75	0.66	8.03	0.30
CaCO ₃ (%)	0-10 cm	2.44	5.66	0.63	1.09	10.09	4.41	6.91	5.28	13.14	3.81
	10-30 cm	1.21	1.58	1.23	2.58	10.71	5.18	6.40	5.71	13.66	5.06
	30-50 cm	1.44	2.07	0.58	0.89	9.32	5.51	7.48	7.88	14.02	5.87
	Total	1.70	3.53	0.81	1.67	10.04	5.01	6.93	6.33	13.61	4.90
Grava (%)	0-10 cm	6.3	3.9	33.7	23.7	11.1	14.4	4.8	7.7	8.5	9.9
	10-30 cm	4.6	2.6	31.8	24.4	5.1	4.5	4.7	10.2	9.3	11.4
	30-50 cm	4.8	3.8	45.9	25.1	4.5	4.1	5.0	7.7	6.7	7.3
	Total	5.2	3.5	37.2	24.5	6.9	9.4	4.8	8.5	8.2	9.6
Arena (%)	0-10 cm	47.4	19.0	70.9	19.8	17.5	10.8	45.5	12.8	7.0	10.5
	10-30 cm	53.1	20.0	75.7	19.7	21.0	11.8	48.6	12.9	3.8	4.9
	30-50 cm	51.8	17.1	82.0	9.1	20.4	11.1	52.3	11.3	3.8	3.9
	Total	50.8	18.4	76.2	17.1	19.6	11.2	48.8	12.6	4.9	7.1
Limo G. (%)	0-10 cm	11.1	5.1	6.4	5.4	18.1	5.8	14.5	3.6	9.0	10.8
	10-30 cm	11.3	6.7	4.4	3.2	16.3	5.2	15.5	5.0	6.5	5.0
	30-50 cm	12.0	6.8	4.0	3.3	17.5	5.5	15.0	5.1	8.1	7.0
	Total	11.5	6.1	4.9	4.1	17.3	5.5	15.0	4.6	7.9	7.9
Limo F. (%)	0-10 cm	20.9	11.6	10.5	7.1	33.7	9.1	18.9	7.5	39.9	12.4
	10-30 cm	17.9	12.0	9.1	6.2	30.5	6.7	17.8	7.1	39.4	9.4
	30-50 cm	19.0	9.4	6.3	3.4	32.0	8.4	15.8	5.9	40.1	11.4
	Total	19.3	10.8	8.6	5.9	32.1	8.1	17.5	6.9	39.8	10.9
Arcilla (%)	0-10 cm	20.6	7.4	12.2	8.1	30.7	11.2	21.1	5.8	44.0	14.6
	10-30 cm	17.6	7.3	10.8	11.9	32.2	11.4	18.2	5.8	50.2	12.8
	30-50 cm	17.2	6.0	7.7	4.2	30.0	11.6	16.8	5.8	48.1	14.6
	Total	18.5	6.9	10.2	8.6	31.0	11.2	18.7	6.0	47.4	14.0
CO (%)	0-10 cm	1.12	0.49	0.57	0.36	1.24	0.61	0.98	0.44	1.48	0.45
	10-30 cm	1.13	0.46	0.43	0.19	1.00	0.37	0.87	0.42	1.32	0.53
	30-50 cm	0.89	0.32	0.30	0.18	0.95	0.39	0.80	0.38	1.14	0.47
	Total	1.04	0.43	0.43	0.27	1.06	0.48	0.88	0.42	1.32	0.50
CIC (cmol _c kg ⁻¹)	0-10 cm	16.61	5.82	8.18	3.73	18.11	5.43	12.85	5.00	23.12	4.54
	10-30 cm	14.72	5.71	8.72	4.40	18.10	4.91	12.25	3.87	24.50	5.83
	30-50 cm	15.22	6.26	6.23	2.51	18.00	5.51	11.28	3.73	21.10	3.80
	Total	15.52	5.82	7.71	3.68	18.07	5.21	12.13	4.24	22.94	4.92
Cl ⁻ (mg kg ⁻¹)	0-10 cm	49.80	30.78	58.81	51.52	74.94	108.16	130.42	241.67	2003.18	1542.93
	10-30 cm	28.91	21.99	31.10	19.22	29.57	25.79	51.77	83.12	1521.60	1342.65
	30-50 cm	35.41	32.87	21.74	15.11	29.40	24.13	43.94	70.04	2605.53	2930.41
	Total	38.04	29.45	37.22	35.66	44.64	68.14	75.37	156.16	2032.83	2051.31

Tabla 6.1.1 Estadísticos descriptivos de las principales propiedades por profundidad y tipo de suelo. CO: carbono orgánico; CIC: capacidad de intercambio catiónico; D.T.: desviación típica.

Table 6.1.1 Statistical of the main soil properties in relation to depth and soil type. CO: organic carbon; CIC: cation exchange capacity; D.T: Standard deviation.

Si consideramos los 5 tipos de suelos dominantes separados en el análisis cluster, el modelo sí establece diferencias significativas ($p < 0.001$) en las propiedades de los suelos entre las cinco tipologías consideradas. En la Tabla 6.1.1 se muestran los estadísticos descriptivos de las principales propiedades consideradas. A continuación se evaluaron las diferencias significativas, para lo cual se realizaron las pruebas "Post hoc" (método de Scheffe) contenidas en el modelo utilizado. En estas pruebas se establecen subconjuntos homogéneos entre los tipos de suelos considerados para aquellas propiedades diferenciadoras.

En el **pH** se establecen dos subconjuntos homogéneos, por un lado los suelos tipo 1 y 2, situados en la parte alta de la cuenca, con un pH ácido inferior a 5.9 de media y que no llegan a superar casi en ningún caso el valor de 6.5. Por otro lado se agrupan el resto de tipologías, con un pH básico y cercano a 8.0 en la mayoría de los casos.

pH	Subconjunto	
	Tipo	
1	5.78	
2	5.86	
3		7.66
4		7.75
5		8.03

Atendiendo al contenido en **CaCO₃** hay una gran similitud, como es lógico, con los subconjuntos separados en función del pH. Los suelos ácidos poseen menos del 2% de media, aunque en la mayoría de los casos se caracterizan por la ausencia total de carbonato cálcico. En el resto se separan ahora 2 nuevos subconjuntos, por un lado los suelos tipo 3 y 4 con un contenido medio entorno al 10% o menor y por otro lado los suelos tipo 5 con cantidades de CaCO₃ que superan claramente el valor anterior y se sitúan por encima del 13% de contenido medio.

CaCO ₃	Subconjunto		
	Tipo	1	2
1	1.70		
2	0.81		
3		10.04	
4		6.93	
5			13.61

Con respecto a la **textura**, las separaciones entre los distintos grupos de suelos son diferentes, pero se distinguen subconjuntos homogéneos bien definidos y separados entre sí de forma significativa. En relación con el contenido en **grava**, la separación es muy clara, ya que todas las tipologías, excepto la 2, poseen un contenido en esta fracción gruesa inferior al 10% de media, mientras que esta última posee valores que superan el 37% de media, alcanzando un máximo del 78%.

Grava	Subconjunto	
	Tipo	
1	5.2	
2		37.2
3	6.9	
4	4.8	
5	8.2	

Si consideramos la fracción **tierra fina**, los subconjuntos separados son los mismos tanto para la fracción gruesa (arena), como para la fina (limo fino y arcilla). Se diferencian un total de cuatro subconjuntos homogéneos, entre los que los suelos tipo 2 son los que poseen menor contenido en arcilla y un contenido medio en arenas superior al 75%, encuadrándose en la clase textural *franco arenosa*. Los suelos tipo 1 y 4 poseen una textura equilibrada, con un contenido medio en arenas del 50%, perteneciendo a la clase *franca*. El tipo 3 incrementa su contenido en limo hasta el 50%, a la vez que las arcillas superan el 30% de media, lo que hace que se incluyan en la clase *franco arcillo limosa*. Finalmente, la tipología 5, con menos del 5% de arena, reparte el resto de forma equivalente entre la fracción limo y la arcilla, por lo que se consideran suelos de textura *arcillo limosa*.

Si representamos en un diagrama de texturas (Figura 6.1.2) los valores medios de las tres tipologías de suelos consideradas, observamos la separación existente entre ellas, salvo en el caso de los tipos 1 y 4 que entran en la misma clase.

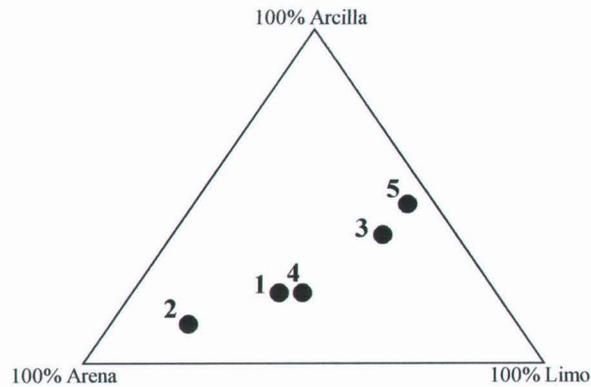


Figura 6.1.2 Valores texturales medios de los 5 tipos de suelos.
 Figure 6.1.2 Mean values of texture of the 5 soil type.

El contenido en **Carbono Orgánico** presenta valores muy bajos en todas las muestras, ya que el uso agrícola y el clima cálido, seco y contrastado de la zona, impiden la acumulación de compuestos orgánicos en el suelo. En el estudio estadístico se diferencian los suelos tipo 2 por tener un contenido en carbono orgánico inferior al 0.5% de media, los de tipo 5 por poseer los valores medios mayores (1.32%), con un máximo de 2.61%, mientras que el resto de tipologías presentan valores medios cercanos al 1%.

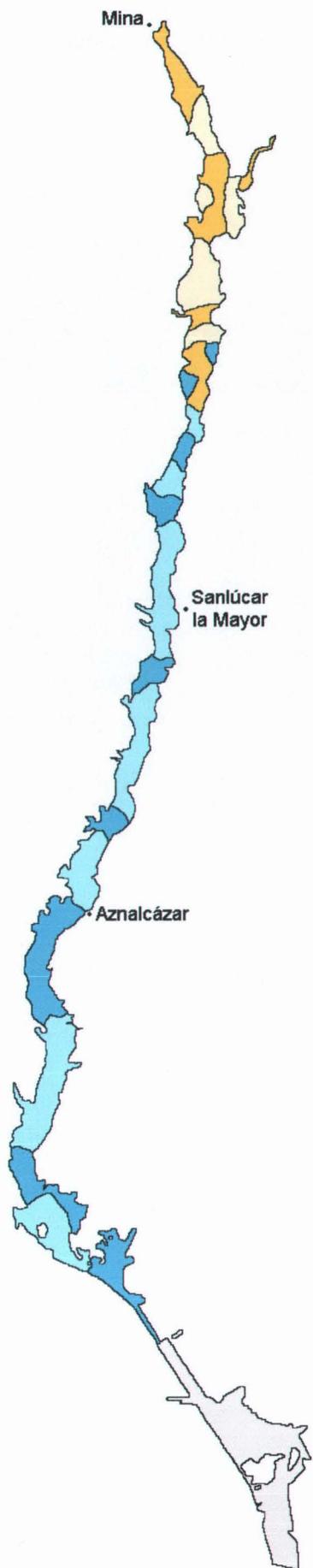
C.O. Tipo	Subconjunto		
	1	2	3
1	0.43	1.04	1.32
2			
3		1.06	
4		0.88	
5			

La **Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)** presenta una separación en subconjuntos homogéneos muy similar a la obtenida en las fracciones de menor tamaño de la tierra fina y en el contenido en carbono orgánico. Se separan un total de 4 subconjuntos homogéneos, con valores

C.I.C. Tipo	Subconjunto			
	1	2	3	4
1	7.71	12.13	15.52	22.94
2				
3			18.07	
4				
5				

mínimos en los suelos de tipo 2 (menor contenido en limo, arcilla y carbono orgánico), máximos en los de tipo 5 (mayor contenido en finos y materia orgánica) e intermedios en el resto de tipologías.

Finalmente, el contenido en **Cloruros** marca una clara diferencia significativa entre los suelos estudiados. Destacan los suelos del tipo 5, situados en la zona de marismas (tramo final del vertido), con valores superiores a los 2000 mg kg⁻¹ de media, mientras que en el resto de la cuenca no se superan prácticamente valores de 75 mg kg⁻¹ de media.



	TIPOS DE SUELOS				
	1	2	3	4	5
pH	5.8	5.9	7.7	7.8	8.0
CaCO ₃	< 2%	< 1%	≈ 10%	5 – 10%	> 10%
Grava	< 10%	> 35%	< 10%	< 10%	< 10%
Textura	Franca	Franco arenosa	Franco arcillo limosa	Franca	Arcillo limosa
C.O.	≈ 1%	< 0.5%	≈ 1%	≈ 1%	1 – 2%
C.I.C.	15 - 20	< 10	15 - 20	10 - 15	> 20

Figura 6.1.3 Distribución espacial de los diferentes tipos de suelos afectados y tabla resumen de los valores medios de las principales propiedades edáficas de cada uno de los tipos (C.O.: carbono orgánico, C.I.C.: capacidad de intercambio catiónico).

Figure 6.1.3 Spatial distribution of the different soil type affected and summary table of the mean values of the main properties of each type (C.O.: organic carbon, C.I.C.: cation exchange capacity).

Una vez diferenciados los cinco grandes tipos de suelos, mediante la matriz de correlación bivariada establecimos las relaciones entre sus propiedades. Para ello seleccionamos aquellos valores que presentaban un coeficiente de correlación de Pearson más cercano a ± 1 , con una significación superior a 0.01.

El primer par de propiedades que se seleccionaron fueron el pH y el % CaCO_3 , entre los que se establece la regresión lineal:

$$\text{pH} = 5.82 + 0.18 \text{ CaCO}_3 (\%) \quad (r^2 = 0.757)$$

de la que se deduce que el valor medio de pH en los suelos sin carbonatos es de 5.82, lo que coincide con los datos obtenidos en las tipologías 1 y 2. Al mismo tiempo se puede estimar que un incremento en el contenido en carbonato cálcico del 5% da lugar a incremento del pH en casi una unidad.

También existen correlaciones significativas entre el contenido en CaCO_3 y la textura. Las regresiones lineales fueron:

$$\text{CaCO}_3 (\%) = 0.305 \text{ Limo fino } (\%) \quad (r^2 = 0.920)$$

$$\text{CaCO}_3 (\%) = 0.280 \text{ Arcilla } (\%) \quad (r^2 = 0.935)$$

que indican que el carbonato cálcico se asocia a las fracciones de menor tamaño ($< 20 \mu\text{m}$) y que representa aproximadamente el 30% de dichas fracciones.

Otras correlaciones significativas encontradas se dan entre la capacidad de intercambio catiónico (CIC) y el contenido en carbono orgánico (CO) y arcilla. La ecuación de regresión múltiple entre estos parámetros fue:

$$\text{CIC } (\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}) = 10.62 \text{ CO } (\%) + 0.20 \text{ Arcilla } (\%) \quad (r^2 = 0.994)$$

en la que se aprecia que, por unidad de peso, la influencia del carbono orgánico en los valores de CIC es unas cincuenta veces superior a la de la arcilla. Por otra parte, la CIC media de la arcilla sería de unos $20 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$, indicando que su naturaleza debe de ser predominantemente de tipo ilítico.

6.1.2 Evolución de las propiedades en el tiempo

En este apartado comparamos las propiedades de los suelos en 1998, con las que tenían un año después (1999), una vez llevadas a cabo labores de recuperación de los suelos afectados (fundamentalmente relimpieza de las áreas más contaminadas y encalado)

Contenido en carbonato cálcico:

El efecto del aporte de enmienda caliza sobre los suelos afectados produce un ligero incremento en el contenido total de carbonato cálcico, con cantidades medias en los primeros 10 cm de 7.4% en 1998 frente al 8.9% en 1999, aunque este incremento no es estadísticamente significativo. Este hecho se aprecia con claridad si representamos los percentiles de todos los suelos en ambos muestreos (Fig. 6.1.4)

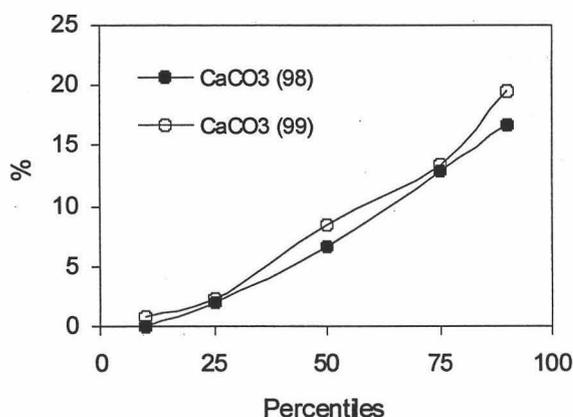


Figura 6.1.4 Percentiles del contenido en CaCO₃ en los primeros 10 cm en los dos años muestreados.

Figure 6.1.4 Percentiles of the CaCO₃ content in the upper 10 cm in the two sampled years.

Atendiendo a los diferentes tipos de suelos se detectan algunas diferencias. Así, el incremento medio en los suelos ácidos se sitúa en el 0.7%, mientras que en los suelos básicos este aumento llega hasta el 1.5% de media. Si tenemos en cuenta que las cantidades de encalante fueron diferentes en ambos casos (40 t ha⁻¹ en los suelos ácidos y 20 t ha⁻¹ en los básicos), se llega a la conclusión de que el encalado fue insuficiente en el primer caso e innecesario en el segundo.

La presencia de pequeñas cantidades de carbonato cálcico (0.5-2%) en los suelos ácidos puede ser debida a la inactivación de los mismos por recubrimientos de cristales de yeso y oxi-hidróxidos de hierro, los cuales impiden que el carbonato reaccione con la solución del suelo. En cualquier caso, este aspecto es considerado de especial interés y será tratado en profundidad más adelante.

pH:

Uno de los efectos perseguidos con la aplicación de enmiendas calizas fue el incremento del pH en los suelos ácidos, con el fin de intentar aproximarlos a la neutralidad y favorecer la inmovilización de la mayoría de los contaminantes implicados. No obstante, después del encalado, los valores de pH de los suelos se mantuvieron muy próximos a los de 1998 (Fig. 6.1.5); lo que confirma lo poco efectivo de las enmiendas calizas

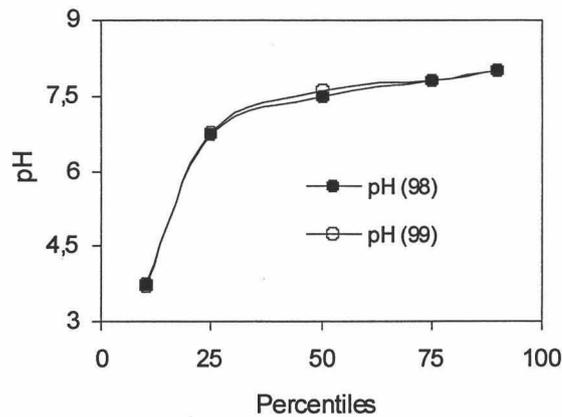


Figura 6.1.5 Percentiles del pH en los primeros 10 cm en los dos años muestreados.

Figure 6.1.5 Percentiles of pH in the upper 10 cm in the two sampled years.

Conductividad eléctrica (CE):

Estaría relacionada principalmente con la intensidad de la contaminación y el grado de oxidación de los lodos, ya que la oxidación de los sulfuros y la acidificación del medio dan lugar a un incremento de los iones disueltos en la solución del suelo. En el caso de los suelos de marisma (tipo 5) también estaría influenciada por la presencia de sales solubles en el material original. Por otra parte, dado que la ETP \gg P los iones solubles tienden a concentrarse en la superficie del suelo.

Si comparamos la conductividad eléctrica de los primeros 10 cm de los suelos en las dos fechas de muestreo (Fig. 6.1.6), se aprecia una clara disminución de la misma en 1999 con relación a 1998, especialmente en los suelos con $CE > 4 \text{ dS m}^{-1}$ que serían los más contaminados.

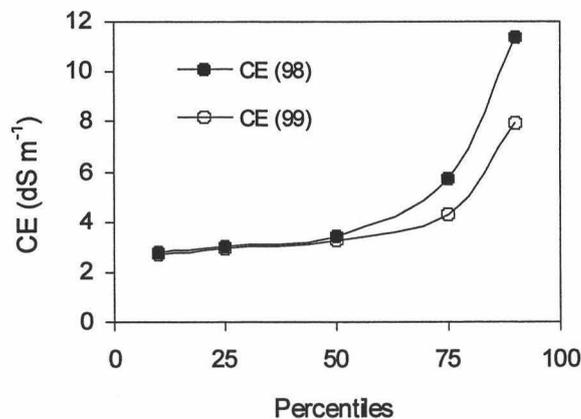


Figura 6.1.6 Percentiles conductividad eléctrica (CE) en los primeros 10 cm en los dos años muestreados.

Figure 6.1.6 Percentiles of the electric conductivity (CE) in the upper 10 cm in the two sampled years.

Esta disminución podría ser la respuesta a la relimpieza de los suelos más contaminados, ya que la misma afecta a la superficie del suelo y, especialmente en los suelos ácidos, es allí donde se acumulan las sales; o bien ser la consecuencia de un proceso de insolubilización.

Si se analiza el valor de la CE en los distintos tipos de suelos, se aprecia un claro descenso en los suelos ácidos tipo 1 y en los suelos básicos, especialmente en el tipo 5 (suelos de marisma); lo que pone de manifiesto la efectividad de la relimpieza en estas zonas. Por el contrario, en los suelos ácidos tipo 2 (no relimpiados en 1999) la CE tiende a incrementarse en 1999, lo que revela el ascenso capilar de la solución del suelo cargada de iones.

6.2 COBRE Y SUS FORMAS

6.2.1 Introducción

El cobre pertenece al grupo Ib de la tabla periódica de los elementos y presenta dos estados de oxidación, Cu (I) y Cu (II), siendo la forma Cu^{2+} la más estable en suelos. Es un elemento relativamente abundante en la corteza terrestre, con un peso atómico de 63.5 y una densidad de 8.96 g cm^{-3} . Forma parte de multitud de minerales, asociándose sobre todo a sulfuros como calcopirita (CuFeS_2) y calcocita (Cu_2S). Otras especies minerales frecuentes son la cuprita (Cu_2O), la malaquita ($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$) y la azurita ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$). Por su relativa abundancia es considerado como un contaminante potencial para el medioambiente.

Es esencial para las plantas y para los animales, incluido el hombre, pero, como la mayoría de los elementos, es tóxico a altas concentraciones. En el caso del hombre, una ingesta diaria superior a 250 mg de cobre se considera tóxica, y niveles de 0.8 mg dm^{-3} en agua son fatales para niños de un año (Pais y Benton, 1997). Las plantas tienen una sensibilidad variable, pero cantidades entre 60 y 125 mg kg^{-1} en el suelo se consideran tóxicas para determinados tipos de plantas (Kabata-Pendias y Pendias, 1992)

Su concentración en la corteza terrestre es variable según el tipo de roca, pudiéndose dar un rango entre 24 y 55 mg kg^{-1} . En suelos no contaminados, los niveles medios de este metal se encuentran en torno a 30 mg kg^{-1} (Baker y Senft, 1995). Éstos pueden elevarse considerablemente debido a la influencia antropogénica como: uso de fertilizantes, funguicidas y lodos residuales en la agricultura, así como la minería y las emisiones de las fundiciones metálicas.

Se considera poco móvil en suelos, aunque su solubilidad puede variar en función de las condiciones del medio, disminuyendo generalmente por su facilidad de interacción con los componentes minerales y orgánicos del suelo. En condiciones oxidantes y ácidas presenta una movilidad media-alta; mientras que en medios neutros o alcalinos y en condiciones reductoras se considera muy baja (Plant y Raiswell, 1983). En cualquier caso, la solubilidad del cobre no está tanto influenciada por el pH como por la cantidad total presente en el suelo.

Su fijación se controla fundamentalmente por mecanismos de adsorción (McBride, 1981). Los componentes del suelo que más contribuyen a su adsorción y fijación son la materia orgánica y los óxidos de hierro y manganeso, los cuales tienen un papel más importante que los minerales de la arcilla (McLaren *et al.*, 1981). En este sentido, en suelos ricos en óxidos de hierro y aluminio se produce una adsorción elevada del cobre de la solución (McBride, 1981). Asimismo, la afinidad de la goethita por los metales más comunes en suelos está encabezada por el cobre, según la secuencia: $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Co} > \text{Cd}$ (Baker y Senft, 1995)

Todos los minerales del suelo pueden adsorber Cu de la solución en función de su carga superficial, aunque en última instancia, esta carga superficial está fuertemente controlada por el pH. Las reacciones de quelación y complejación por la materia orgánica controlan también el comportamiento del cobre en muchos suelos, siendo las formas más comunes en la solución del suelo (Kabata-Pendias y Pendias, 2001). A pH inferior a 5 el cobre predomina en formas solubles y biodisponibles, entre pH 5.2 y 7 se

retiene el 50% o más del cobre soluble (Pickering, 1979) y, a $\text{pH} > 7$ su solubilidad es mínima.

Entre las interacciones con otros elementos destacan el Zn que compite con el Cu por la absorción en plantas (Graham, 1981); el Fe, en la que el antagonismo entre ambos puede provocar clorosis y una adición de hierro puede reducir los efectos tóxicos del Cu (Kabata-Pendias y Pendias, 2001); el Cd, entre los que se describen tanto efectos antagonísticos como sinérgicos; y el Ca, caracterizada por reacciones complejas y en la que, de forma general, se pueden incluir los efectos del CaCO_3 sobre la precipitación del cobre.

6.2.2 Contenido total en cobre de los suelos afectados por el vertido (CuT)

En los suelos no contaminados próximos al área afectada, el contenido medio en cobre es de 40.1 mg kg^{-1} , con un mínimo de 17.0 y un máximo de 66.9 mg kg^{-1} (Simón *et al.*, 1999); mientras que la contaminación elevó la concentración media en los 50 primeros centímetros de los suelos hasta 146 mg kg^{-1} . En el horizonte superficial (0-10 cm) la media sube a 188 mg kg^{-1} , oscilando entre los 159 y 210 mg kg^{-1} . En la tabla 6.2.1 se muestran las cantidades medias del contenido total en cobre para los 5 tipos de suelos y a las 3 profundidades consideradas.

TIPOS	Profund.	Cu (mg kg^{-1})	Desv. Típ.	sig.
1	1	195.9	152.3	0.002
	2	68.8	47.2	
	3	58.3	35.8	
	Total	90.0	111.4	
2	1	200.1	161.2	0.069
	2	89.4	67.5	
	3	103.2	96.0	
	Total	117.1	120.0	
3	1	197.4	151.4	0.519
	2	163.0	118.8	
	3	150.5	137.9	
	Total	164.9	135.9	
4	1	159.1	102.3	0.773
	2	174.6	158.2	
	3	145.4	181.8	
	Total	159.8	149.4	
5	1	208.2	135.8	0.077
	2	177.3	140.2	
	3	111.8	90.1	
	Total	157.3	128.7	
Total	1	187.9	133.2	0.005
	2	147.4	129.8	
	3	123.6	133.4	
	Total	146.0	134.3	

Tabla 6.2.1 Valores medios de cobre total en función del tipo de suelo y la profundidad (sig.: grado de significación de las variaciones en profundidad).

Table 6.2.1 Mean values of total copper in relation to the soil type and depth (sig.: degree of significance of the variations with the depth).

En los primeros 50 cm (Total), son los suelos carbonatados (tipos 3, 4 y 5) los que presentan la mayor contaminación en cobre total (CuT), con valores medios alrededor de 160 mg kg^{-1} ; aunque las diferencias entre las distintas tipologías no son significativas ($p = 0.140$)

Con respecto a la distribución en profundidad, las diferencias sólo son significativas ($p < 0.05$) o están próximas a serlo ($p < 0.07$) en los suelos ácidos, en los que la capa superficial (0-10 cm) presenta unos valores en torno a 200 mg kg^{-1} que decrecen bruscamente en profundidad. En los suelos básicos, la capa superficial también ronda este valor pero, al contrario que en los ácidos, dicha concentración se mantiene o incluso se incrementa con la profundidad; indicando una mayor distribución en profundidad que en los suelos ácidos. En este sentido, cabe destacar a los suelos básicos arenosos (tipo 4) en los que entre 30-50 cm se llegan a alcanzar concentraciones próximas a 900 mg kg^{-1} .

Si consideramos únicamente los primeros 10 cm del suelo y establecemos los niveles máximos permitidos para suelos agrícolas en 300 mg kg^{-1} en los suelos con $\text{pH} < 7$ y en 500 mg kg^{-1} en los suelos con $\text{pH} > 7$ (Sheppard *et al.*, 1992; Godin, 1983), la contaminación superó dichos niveles en el 10.6% del total de superficie afectada por los lodos (Tabla 6.2.2), lo que supone un total de 273.1 ha (mapa 6.2.1). Si comparamos las diferentes tipologías, en la zona ácida (tipos 1 y 2) se superan los valores críticos en un 20.7% del total de su superficie, mientras que en la carbonatada sólo en el 8.5% de su superficie.

TIPOS	Hectáreas que superan el nivel máximo	% superficie total	% superficie de cada Tipo
1	75.0	2.9	25.1
2	52.8	2.1	16.3
3	61.8	2.4	10.3
4	24.3	0.9	2.7
5	59.2	2.3	12.6
Total	273.1	10.6	

Tabla 6.2.2 Superficie que supera los máximos permitidos en Cu total en los primeros 10 cm del suelo.

Table 6.2.2 Surface exceeding the critical levels of total Cu in the upper 10 cm of the soil.

El análisis de correlaciones bivariadas entre las cantidades de cobre total (CuT) y las propiedades de los primeros 10 cm de los suelos, realizado tanto en el conjunto de los mismos como en los ácidos y básicos por separado (Tabla 6.2.3), pone de manifiesto que, en la totalidad de los suelos y en los suelos básicos, el CuT está positivamente y significativamente relacionado con las formas amorfas de hierro (Fe_o) y aluminio (Al_o) y con el azufre pirítico (Sp), y negativamente con el pH; mientras que en los ácidos está únicamente relacionado positivamente y significativamente con el Sp y con el Fe_o .

	Cu total		
	Todos	Ácidos	Básicos
pH	-0.225*	-	-0.450**
Fe_o	0.596**	0.501*	0.633**
Al_o	0.688**	-	0.526**
Sp	0.746**	0.886**	0.689**

Tabla 6.2.3 Coeficientes de correlación entre el Cu total y algunas propiedades de los suelos (** $p < 0.01$; * $p < 0.05$).

Table 6.2.3 Correlation coefficients between total Cu and some soil properties (** $p < 0.01$; * $p < 0.05$).

Si establecemos las regresiones múltiples entre el CuT y las formas amorfas del hierro (Fe_0) y aluminio (Al_0) estadísticamente significativas, obtenemos las siguientes ecuaciones:

Todos los suelos

$$CuT (mg\ kg^{-1}) = 38.43 + 51.17 Fe_0 (g\ kg^{-1}) + 23.86 Al_0 (g\ kg^{-1}) \quad (p < 0.001) \quad [6.2.1]$$

Suelos ácidos

$$CuT (mg\ kg^{-1}) = 21.44 + 58.76 Fe_0 (g\ kg^{-1}) \quad (p < 0.05) \quad [6.2.2]$$

Suelos básicos

$$CuT (mg\ kg^{-1}) = 18.86 + 41.42 Fe_0 (g\ kg^{-1}) + 109.27 Al_0 (g\ kg^{-1}) \quad (p < 0.001) \quad [6.2.3]$$

que indican que el coeficiente de regresión del Al_0 en los suelos básicos es 2.5 veces más elevado que el del Fe_0 ; mientras que el coeficiente de regresión del Fe_0 en los suelos ácidos es casi 1.5 veces mayor que en los básicos.

Con respecto a la contaminación total en todos los suelos, la regresión lineal entre ésta, expresada por la cantidad de azufre piritico (Sp), y el CuT fue:

$$CuT (mg\ kg^{-1}) = 103.94 + 4.77 Sp (g\ kg^{-1}) \quad (p < 0.001) \quad [6.2.4]$$

de la que se deduce que el contenido en CuT de los suelos sin lodo es aproximadamente de 103.9 $mg\ kg^{-1}$, claramente superior al valor medio medido en los suelos sin contaminar (40.1 $mg\ kg^{-1}$); lo que podría ser debido a la contaminación previa por las aguas del vertido (Simón *et al.*, 1999) y a la contaminación por las aguas ácidas procedentes de la oxidación de los lodos antes de su retirada, sin descartar que en estos suelos existiese ya una contaminación previa al vertido. Así mismo, el contenido en cobre del lodo, si consideramos que su concentración media en Sp es de 450 $g\ kg^{-1}$, sería de 2.1 $g\ kg^{-1}$; dentro del rango de los valores medidos (entre 1.8 y 2.2 $g\ kg^{-1}$).

Dado que, en los suelos básicos, la contaminación total está inversamente relacionada con el pH, el contenido en CuT de estos suelos también está inversa y significativamente relacionado con este parámetro:

$$CuT (mg\ kg^{-1}) = 967.35 - 104.61 pH \quad (p < 0.001) \quad [6.2.5]$$

indicando que en los primeros 10 cm de los suelos básicos el CuT disminuye aproximadamente en 105 $mg\ kg^{-1}$ por cada unidad que se incrementa el pH.

La distribución del CuT y Sp con la profundidad en los distintos tipos de suelos (Fig. 6.2.1) pone de relieve que, en los primeros 10 cm de los suelos ácidos (tipos 1 y 2), el % de CuT es ligeramente inferior al % de Sp, tiende a igualarse entre 10-30 cm y es superior entre 30-50 cm; comportamiento que indica un cierto lavado de Cu en profundidad. En los suelos básicos, esta tendencia es mucho más acusada, poniendo de relieve un lavado más intenso del Cu como ya se apuntó anteriormente.

Para explicar este mayor lavado del Cu en los suelos básicos tenemos que recurrir tanto a las propiedades de los suelos como al clima. En los suelos ácidos ($\text{pH} < 5$), una elevada proporción de los distintos elementos contaminantes permanece soluble en la fase líquida, de ahí que durante un evento lluvioso se infiltren fácilmente en el suelo y en el período seco asciendan por capilaridad hasta la superficie. Dado que en nuestra región la evapotranspiración potencial (ETP) es mucho mayor que la precipitación (P) (ver capítulo 2.2 *clima*), la ascensión capilar es muy intensa (se ha constatado la formación de costras superficiales), en consecuencia, disminuye la efectividad del lavado y el Cu tiende a acumularse en superficie.

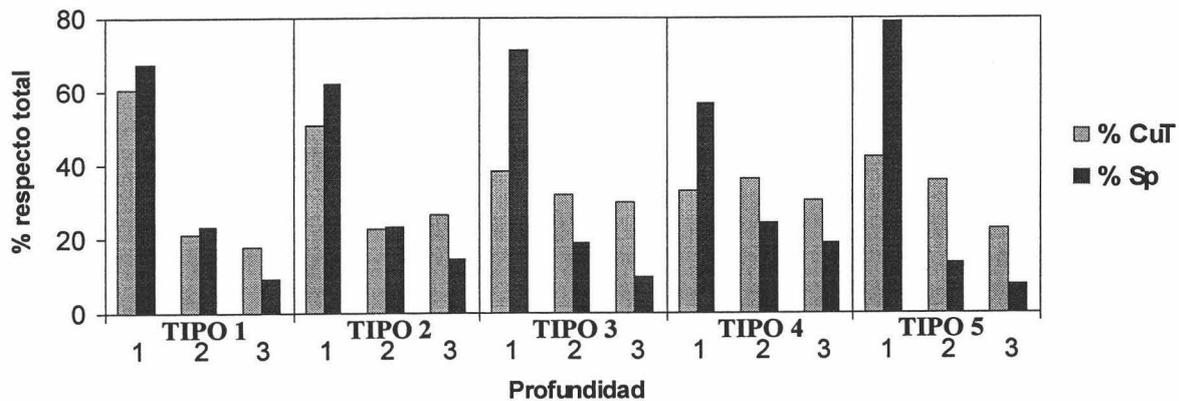


Figura 6.2.1 Porcentaje de cobre total y azufre pirítico en los tipos de suelos a cada profundidad con respecto al total del suelo (1= 0-10 cm, 2 = 10-30 cm, 3 = 30-50 cm).

Figure 6.2.1 Percentage of total copper and pyritic sulphur in soil types at each depth in relation to the total amount in soil (1= 0-10 cm, 2 = 10-30 cm, 3 = 30-50 cm).

Por el contrario, al infiltrarse la solución ácida en los suelos carbonatados y básicos, tiende a disminuir el pH en los primeros milímetros del suelo o en las proximidades de las grietas por las que se infiltra dicha solución; pudiendo llegar a situarse entre 3.0 y 4.5 (Simón *et al.*, 2002). En estas condiciones de pH, el hierro tiende a precipitar pero el aluminio y el cobre no precipitan totalmente, infiltrándose ambos hasta alcanzar una capa del suelo en la que el pH sea superior a 5, donde precipitarían conjuntamente (Simón *et al.*, 2002). En un nuevo evento lluvioso, las aguas ácidas atravesarían la parte del suelo ya acidificada y seguirían acidificando más en profundidad, de forma que el aluminio y el cobre seguirían profundizando. Por otra parte, en el periodo seco, dado que estos elementos están precipitados, no ascenderían con la fase líquida. Estos procesos, con el tiempo, asegurarían una mayor distribución en profundidad del Cu y Al en estos medios básicos en relación con los ácidos. Lógicamente, dentro de los suelos básicos, la distribución en profundidad del cobre y aluminio es mayor en los suelos arenosos dado que tienen menor capacidad tampón y mayor tasa de infiltración que los de textura franca.

6.2.3 Formas de cobre extraíbles

Las diferentes formas de cobre, al igual que las de los otros elementos contaminantes, se extrajeron con agua (CuA), cloruro cálcico (CuCA), ácido acético (CuAC), oxálico-oxalato (CuOX) y EDTA (CuEDTA). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 6.2.4

TIPO	prof.	CuA	CuCA	CuAC	CuOX	CuEDTA
1	1	8.963	15.203	66.728	55.759	43.171
	2	0.799	1.779	21.596	28.966	11.369
	3	0.590	1.720	18.644	24.842	10.673
	Total	2.348	4.440	29.442	32.675	17.451
2	1	1.582	7.224	39.281	23.141	36.954
	2	0.180	1.443	9.673	30.790	13.566
	3	0.593	1.464	14.323	36.685	14.231
	Total	0.626	2.608	17.455	31.618	18.510
3	1	0.226	1.220	54.193	47.635	55.559
	2	0.185	1.451	41.091	48.069	41.040
	3	0.457	2.148	34.001	44.099	36.253
	Total	0.302	1.684	40.875	46.394	42.029
4	1	0.913	2.233	35.841	36.888	42.464
	2	1.228	2.234	36.606	55.200	49.852
	3	0.873	1.526	35.693	48.009	42.325
	Total	1.023	1.951	36.088	58,661	45.364
5	1	0.081	4.263	51.544	79.177	60.073
	2	0.074	3.558	40.745	77.226	51.675
	3	0.090	3.094	30.032	56.259	30.563
	Total	0.082	3.513	38.620	69.229	44.910

Tabla 6.2.4 Valores medios en mg kg^{-1} de las diferentes formas de cobre extraídas.

Table 6.2.4 Mean values (mg kg^{-1}) of the different extracted forms of copper.

En el suelo total (primeros 50 cm), las máximas cantidades de cobre soluble (CuA) y cambiante (CuCA) se obtienen en los suelos ácidos de textura franca (tipo 1); siendo significativas estas diferencias con respecto al resto de suelos ($p < 0.05$). Por el contrario, en los suelos carbonatados (tipos 3, 4 y 5) es donde se obtienen las mayores cantidades de CuAC, CuOX y CuEDTA, siendo significativas las diferencias con los suelos ácidos únicamente en el caso del CuOX y CuEDTA.

En relación a la profundidad, la cantidad de cobre extraída por los diferentes reactivos en los suelos ácidos tiende a incrementarse en superficie, excepto el CuOX en los suelos de tipo 2; aunque las diferencias sólo son significativas en los casos del CuCA, del CuAC y del CuEDTA. En contraste, en los suelos carbonatados no tiende a acumularse netamente en superficie ninguna de las formas extraíbles de cobre, sino que más bien se distribuyen a lo largo del perfil del suelo o, incluso, se acumulan en profundidad; no siendo en ningún caso significativas estas diferencias con la profundidad.

Para intentar explicar las variaciones de las diferentes formas de cobre en los suelos, llevamos a cabo en los 10 primeros centímetros un análisis factorial de componentes principales con rotación ortogonal (normalización Varimax con Kaiser), con el fin de minimizar el número de variables con saturaciones altas para cada factor y simplificar así su interpretación. En la Tabla 6.2.5 se muestran los resultados obtenidos para los suelos ácidos y básicos.

	Factores (Suelos ácidos)			Factores (Suelos básicos)			
	1	2	3	1	2	3	4
CuT	0.751			0.952			
CuA	0.723				-0.458	-0.433	
CuCA	0.840					0.812	
CuAC	0.933			0.914			
CuOX	0.706			0.627			
CuEDTA	0.812			0.916			
pH		-0.713		-0.636			
CaCO ₃			0.841				0.690
Arcilla			0.918		0.835		
CO					0.651		
CIC			0.725		0.873		
Óxidos		0.891		0.484			
Sp	0.892			0.824			
SO ₄ ²⁻		0.819					0.740
Var. exp.	44.8%	19.9%	10.0%	31.7%	17.7%	10.8%	9.3%

Tabla 6.2.5 Análisis factorial de componentes rotados en los 10 primeros centímetros de los suelos ácidos y básicos.

Table 6.2.5 Factorial analysis of rotated components in the upper 10 cm of acid and basic soils.

En los suelos ácidos la variabilidad se explica en casi un 75% por tres factores. El primer factor, con un 44.8% de la varianza explicada, indica que las cantidades de cobre extraídas con los distintos reactivos se agrupan de forma directa con el cobre total y, por tanto, con la contaminación total (positivamente con el azufre pirítico). El segundo factor representa a la oxidación del lodo, incluyendo los SO₄²⁻ y óxidos con signo positivo y al pH con signo negativo. El tercer factor agrupa a los carbonatos, la arcilla y la capacidad de cambio.

En los suelos carbonatados se aprecia un comportamiento diferente. El primer factor agrupa el contenido en CuT y, en general, la contaminación total (óxidos y Sp), con las cantidades de cobre extraídas con ácido acético (CuAC), oxálico-oxalato (CuOX) y EDTA (CuEDTA). El segundo factor agrupa al cobre soluble en agua (CuA), con signo negativo, con los parámetros relacionados con el complejo de cambio. En el tercer factor se agrupan el cobre soluble en agua, con signo negativo, y el extraíble con cloruro cálcico (CuCA) con positivo, indicando la existencia de una relación inversa entre ellos. El cuarto factor agrupa los carbonatos y los sulfatos, lo que podría estar relacionado con la formación de yeso en estos suelos carbonatados.

Para cuantificar estas relaciones, procedimos a realizar diferentes ecuaciones de regresión entre la cantidad de cobre extraído con los distintos reactivos y las propiedades de los suelos en los primeros 10 cm.

Cobre soluble en agua (CuA)

En los **suelos ácidos**, el cobre soluble en agua (CuA) está relacionado linealmente con el azufre pirítico (Sp) y, por tanto con la contaminación total:

$$\text{CuA (mg kg}^{-1}\text{)} = -4.31 + 0.40 \text{ Sp (g kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p} < 0.001) \quad [6.2.6]$$

Igualmente está relacionado positivamente con el CuT mediante la ecuación de regresión lineal:

$$\text{CuA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.030 \text{ CuT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.01) \quad [6.2.7]$$

que indica que, en los suelos ácidos, por cada gramo de cobre presente en el suelo, 30 mg se disuelven en agua;

Y negativamente con el pH:

$$\text{CuA (mg kg}^{-1}\text{)} = 21.16 - 3.07 \text{ pH} \quad (\text{p}<0.05) \quad [6.2.8]$$

que indica que el CuA disminuye aproximadamente en 3.1 mg por cada unidad que se incrementa el pH. Esta relación habría que analizarla desde el punto de vista de la relación inversa entre el CuT y el pH.

En los **suelos básicos**, el contenido en CuA es claramente inferior al de los suelos ácidos. De hecho, si establecemos su relación con el CuT se obtiene la ecuación:

$$\text{CuA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.0015 \text{ CuT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.05) \quad [6.2.9]$$

que, aunque tiene una significación menor que la ecuación [6.2.7], pone de relieve que por cada gramo de cobre presente en los suelos básicos, sólo se disuelven en agua 1.5 mg, unas 20 veces menos que en los suelos ácidos. Al tiempo que no está significativamente relacionado con el pH.

No obstante, en estos suelos básicos, el CuA disminuye significativa y linealmente con la capacidad de intercambio de cationes (CIC):

$$\text{CuA (mg kg}^{-1}\text{)} = 1.556 - 0.063 \text{ CIC (cmol}_c \text{ kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.01) \quad [6.2.10]$$

poniendo de relieve la fijación del Cu^{2+} por el complejo de cambio de los suelos carbonatados. En este sentido, las propiedades más estrechamente relacionadas con la capacidad de cambio, como la arcilla y el carbono orgánico (CO), también disminuyen el cobre soluble; siendo mucho más acusado el efecto del carbono orgánico que el de la arcilla. La ecuación de regresión múltiple que relaciona estos parámetros fue:

$$\text{CuA (mg kg}^{-1}\text{)} = 1.58 - 0.47 \text{ CO (\%)} - 0.02 \text{ arcilla (\%)} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.2.11]$$

Cobre extraíble con CaCl_2 (CuCA)

En los **suelos ácidos**, al igual que el CuA, está relacionado linealmente con el CuT y con el pH:

$$\text{CuCA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.064 \text{ CuT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.2.12]$$

$$\text{CuCA (mg kg}^{-1}\text{)} = 39.41 - 5.40 \text{ pH} \quad (\text{p}<0.05) \quad [6.2.13]$$

Comparando el coeficiente de regresión de la ecuación [6.2.12] con el de la [6.2.7], se obtiene que casi el 50 % del cobre extraíble con CaCl_2 es soluble en agua. Por otro lado, el CuCA disminuye en 5.4 mg kg^{-1} por cada unidad que se incrementa el pH.

Cabe destacar que, en los suelos ácidos, el CuCA no está significativamente relacionado ni con la CIC ni con los parámetros que la condicionan.

En los **suelos básicos**, el cobre cambiante es también claramente inferior al de los suelos ácidos; así, si lo relacionamos con el CuT, se obtiene la ecuación de regresión:

$$\text{CuCA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.010 \text{ CuT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.2.14]$$

que indica que, por cada gramo de cobre presente en los suelos básicos, sólo se extraen 10 mg con cloruro cálcico; aproximadamente, 6.5 veces menos que en los suelos ácidos [6.2.12]. Si comparamos esta ecuación con la [6.2.9] se obtiene que, aproximadamente, el 15% del CuCA es soluble en agua.

Por otra parte, no existe una relación significativa entre el CuCA y la capacidad de intercambio de cationes (CIC) o los parámetros relacionados con ella (materia orgánica y arcilla). No obstante, si en vez de los primeros 10 cm de los suelos, utilizamos los valores medios de los distintos tipos a las tres profundidades (Tablas 6.1.1 y 6.2.4), se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$\text{CuCA (mg kg}^{-1}\text{)} = -0.140 + 0.144 \text{ CIC (cmol}_c\text{ kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.05) \quad [6.2.15]$$

$$\text{CuCA (mg kg}^{-1}\text{)} = -0.474 + 1.685 \text{ CO (\%)} + 0.033 \text{ arcilla (\%)} \quad (\text{p}<0.05) \quad [6.2.16]$$

que indican que entre los valores medios de los distintos tipos de suelos básicos y sus profundidades, sí que existe una relación significativa y directa entre el CuCA y los parámetros del complejo de cambio.

Por el contrario, en los suelos ácidos, incluso con los valores medios, no existen relaciones significativas entre el CuCA y los parámetros del complejo de cambio. En estos suelos y utilizando los primeros 10 cm de los suelos, el CuCA sólo está directamente relacionado en el CuA:

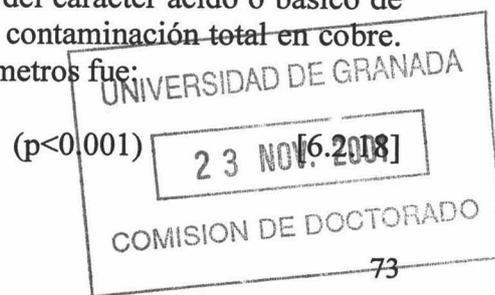
$$\text{CuCA (mg kg}^{-1}\text{)} = 1.89 \text{ CuA (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.2.17]$$

que indican que la cantidad de cobre que se fija en el complejo de cambio está relacionada con el CuA y, de acuerdo con la ecuación [6.2.7], con la contaminación total; independientemente de la capacidad de cambio que tenga el suelo.

Cobre extraíble con ácido acético (CuAC)

No presenta diferencias significativas en función del carácter ácido o básico de los suelos, estando relacionado en todos los casos con la contaminación total en cobre. La ecuación de regresión lineal que relaciona ambos parámetros fue:

$$\text{CuAC (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.274 \text{ CuT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.001)$$



que indica que en todos los suelos, en líneas generales, la cantidad de cobre extraíble con ácido acético está en torno al 27% del cobre total.

Cobre extraíble con EDTA (CuEDTA)

En todos los suelos está relacionado linealmente con la contaminación total en cobre pero, al contrario de lo que ocurre con el CuAC, existen diferencias significativas entre los suelos ácidos y básicos que indican que, a igualdad de contaminación, el EDTA extrae aproximadamente 1.5 veces más cobre en los suelos básicos que en los suelos ácidos.

Suelos ácidos

$$\text{CuEDTA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.189 \text{ CuT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.2.19]$$

Suelos básicos

$$\text{CuEDTA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.286 \text{ CuT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.2.20]$$

En los suelos básicos también se relaciona inversamente con el pH, descendiendo las cantidades extraídas con EDTA en unos 35 mg por cada unidad que se incrementa el pH; lo cual también habría que analizar desde el punto de vista de la relación inversa entre el CuT y el pH.

$$\text{CuEDTA (mg kg}^{-1}\text{)} = 317.49 - 35.56 \text{ pH} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.2.21]$$

Cobre extraíble con oxálico-oxalato (CuOX)

Al igual que el CuEDTA, el cobre extraído con oxálico-oxalato está relacionado con el contenido en cobre total y con diferencias significativas entre los suelos ácidos y básicos. Las ecuaciones de regresión lineal son:

Suelos ácidos

$$\text{CuOX (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.179 \text{ CuT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.2.22]$$

Suelos básicos

$$\text{CuOX (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.277 \text{ CuT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.2.23]$$

que indican que, al igual que el EDTA, el oxálico-oxalato también extrae aproximadamente 1.5 veces más cobre en los suelos básicos que en los ácidos.

En general, de acuerdo con las ecuaciones anteriores, se puede decir que, en los suelos ácidos y básicos, el ácido acético, oxálico-oxalato y EDTA extraen cantidades equivalentes de cobre; con la única diferencia de que en medio ácido, el ácido acético extrae cantidades ligeramente superiores al oxálico-oxalato y EDTA.

6.2.4 Evolución de la contaminación de Cu en el tiempo

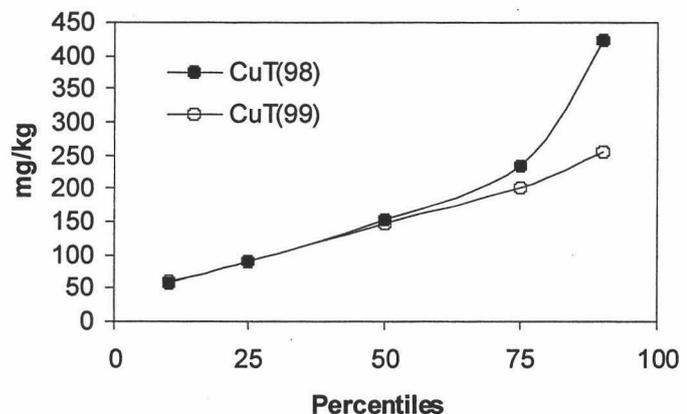
En este apartado comparamos la contaminación de Cu en los primeros 10 cm de los suelos muestreados inmediatamente después de la retirada de los lodos (año 1998), con los muestreados al año siguiente (1999), una vez llevadas a cabo labores de regeneración de los suelos afectados (fundamentalmente relimpieza de las áreas más contaminadas y encalado)

Cobre total

El contenido medio en CuT de todos los suelos disminuyó en 1999 (134.1 mg kg^{-1}) con relación a 1998 (146.0 mg kg^{-1}), pero estas diferencias, aunque están próximas a serlo, no son significativas al 95% ($p = 0.054$) y podrían ser atribuidas a la propia variabilidad del muestreo. No obstante, si comparamos los percentiles del contenido en CuT en ambos muestreos (Fig. 6.2.2), se aprecia que en 1999 hay una disminución significativa en el contenido en CuT de los suelos más contaminados ($\text{CuT} > 250 \text{ mg kg}^{-1}$); la cual habría que atribuir a la relimpieza de los mismos.

Figura 6.2.2 Percentiles de CuT en los 10 primeros cm de los suelos en los dos muestreos.

Figure 6.2.2 Percentiles of CuT in the upper 10 cm of the soils in both sampling periods.



Si representamos gráficamente los valores medios para cada tipo de suelo y para cada profundidad (Fig. 6.2.3), se aprecian variaciones notables entre ellos.

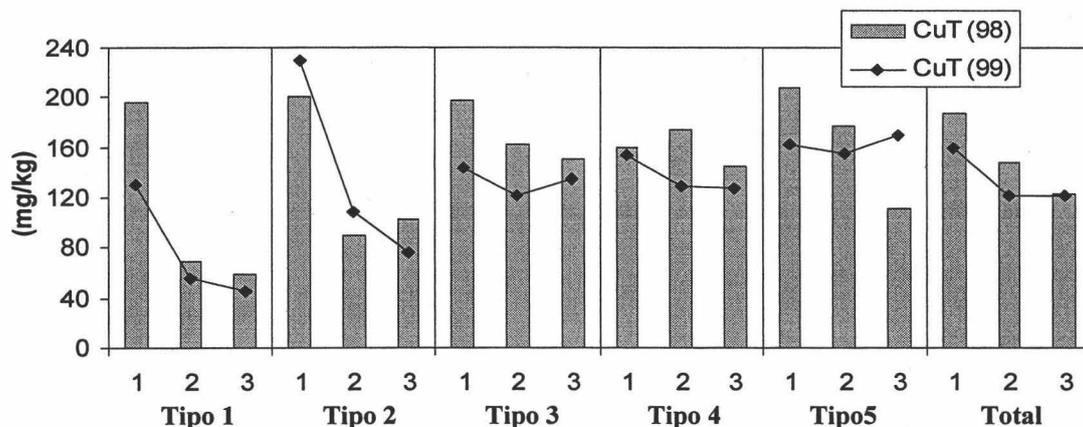


Figura 6.2.3 Contenidos medios de cobre total en los tipos de suelos a las tres profundidades y en los dos periodos de muestreo (1 = 0-10 cm, 2 = 10-30 cm, 3 = 30-50 cm).

Figure 6.2.3 Mean values of total copper in the soils types at each depth and in both sampling periods (1 = 0-10 cm, 2 = 10-30 cm, 3 = 30-50 cm).

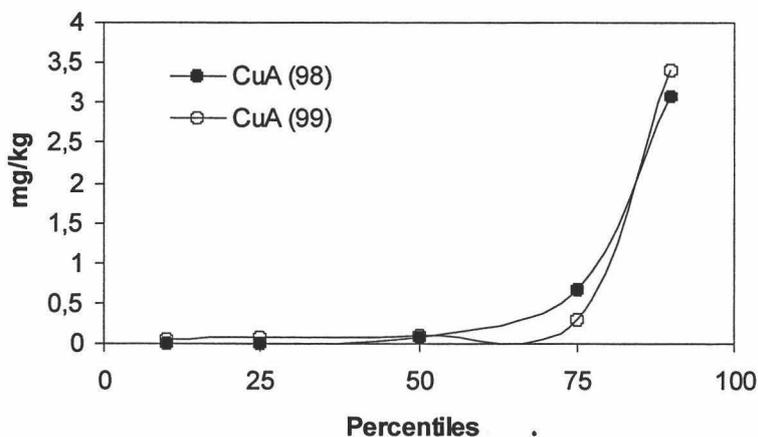
Así, en 1999 hay una disminución generalizada en el contenido en CuT en todos los tipos de suelos, excepto en los de tipo 2 en los que se incrementa en los primeros 30 cm, y en los de tipo 5 en los que se incrementa entre 30 y 50 cm. En el caso de los suelos de tipo 2, el hecho de que no se relimpian en 1999 unido al ascenso capilar de la solución del suelo que, en estos suelos ácidos es relativamente rica en cobre, podría justificar el incremento en los primeros 30 cm. El motivo por el que no se relimpian estos suelos en 1999 fue debido a que en 1998, cuando se hizo la primera retirada de lodos, ya se quitó gran parte del suelo original, dado que en ellos había penetrado gran cantidad de lodo en profundidad como consecuencia de su elevado contenido en grava (en algunos puntos se llegó a retirar con el lodo más de 1.5 m de suelo). En el caso de los suelos de tipo 5 (suelos de marisma), el incremento de CuT entre 30 y 50 cm podría estar relacionado con el elevado contenido en SO_4^{2-} y Cl^- de estos suelos que favorecen la solubilidad del cobre y, en consecuencia, su infiltración en profundidad (Baker y Senft, 1995)

Cobre soluble en agua (CuA)

En líneas generales, si comparamos los percentiles de CuA en los 10 cm primeros de todos los suelos y en ambos muestreos (Fig. 6.2.4) no se aprecian diferencias significativas.

Figura 6.2.4 Percentiles del contenido en Cu soluble en agua en todos los suelos en ambas fechas.

Figure 6.2.4 Percentiles of water-soluble Cu in all soils in both periods.



No obstante, si esta misma comparación la hacemos en los distintos tipos de suelos (Fig. 6.2.5) sí que aparecen diferencias significativas, especialmente entre los suelos más contaminados. Así, en los suelos de tipo 1, 3 y 4 decrece significativamente el CuA en aquellos que presentaban una alta concentración en 1998; por el contrario, en los suelos de tipo 2 y 5 se incrementa. Estos resultados parecen indicar que, en general, el cobre tiende a pasar a formas no solubles; excepto en los suelos ácidos no relimpiados (tipo 2) donde la ascensión capilar de la solución ácida del suelo parece incrementar dicho contenido y, especialmente, en los suelos salinos (tipo 5) donde el fuerte incremento de la solubilidad del cobre podría deberse a la formación de sales solubles de este constituyente, como sulfatos o cloruros de cobre que, a su vez, justificarían el lavado y el incremento de CuT entre 30 y 50 cm anteriormente mencionado.

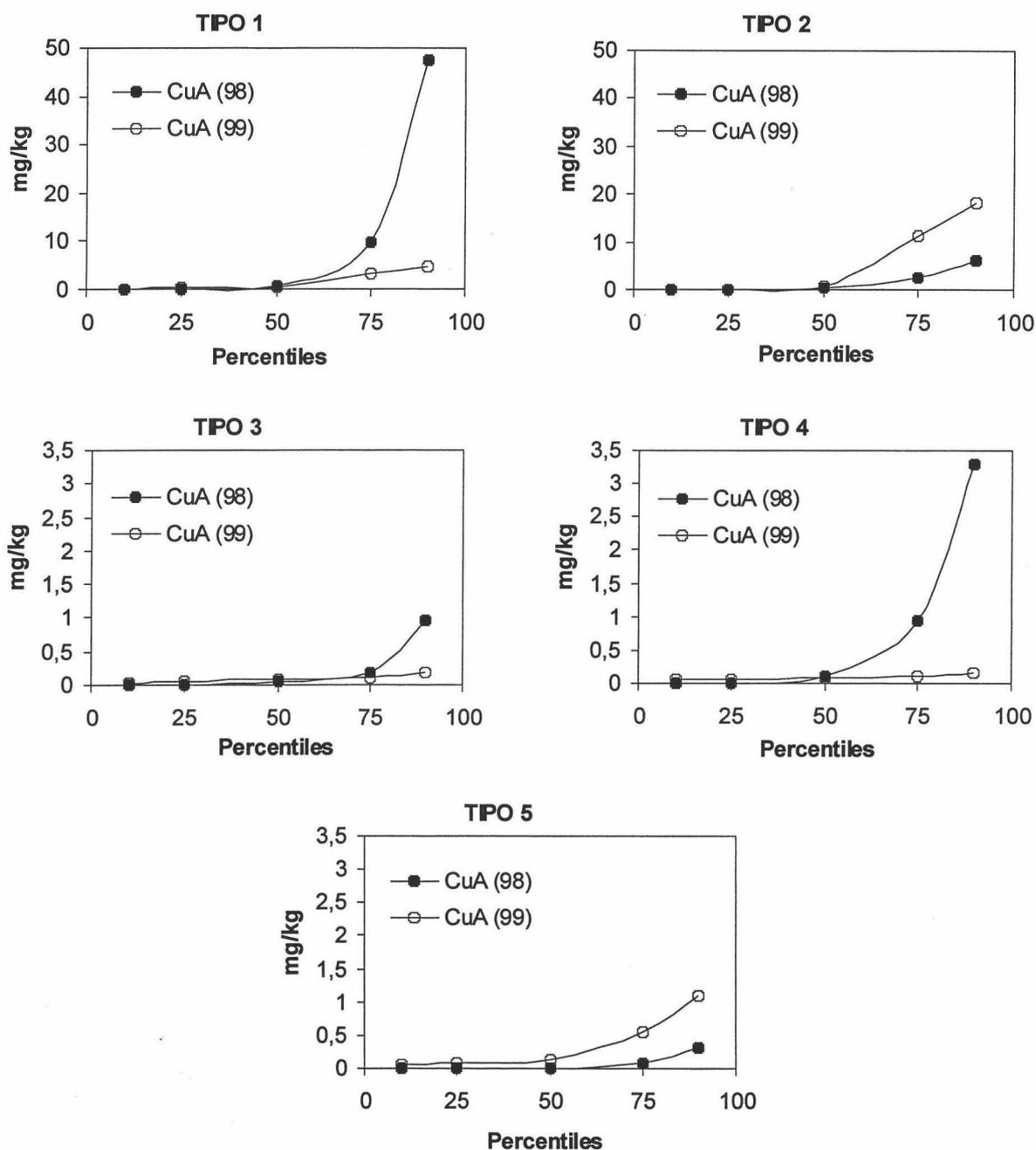


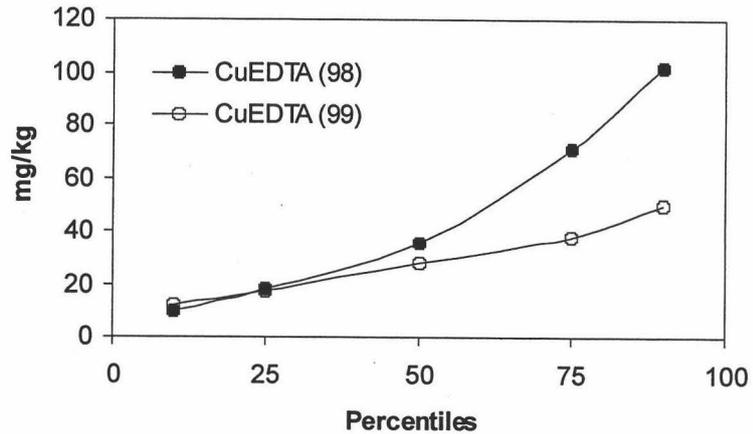
Figura 6.2.5 Percentiles del cobre soluble en agua (CuA) en función del tipo de suelo en ambos muestreos.

Figure 6.2.5 Percentiles of water-soluble copper (CuA) according to the soil type in both sampling periods.

Cobre extraíble con EDTA (CuEDTA)

El estudio en este año se realizó, al igual que para las formas solubles en agua, comparando los primeros 10 cm del suelo. Observando los percentiles de todos los suelos obtenidos en ambos muestreos (Fig. 6.2.6) se aprecia una disminución significativa en 1999 con relación a 1998.

Figura 6.2.6 Percentiles del contenido en cobre extraíble con EDTA en todos los suelos en ambas fechas.
 Figure 6.2.6 Percentiles of EDTA-extractable copper in all soils in both periods.



Si comparamos las cantidades de CuEDTA en función del tipo de suelo y de la época de muestreo (Fig. 6.2.7), se pone de relieve que, a excepción de los suelos tipo 2, el CuEDTA disminuye significativamente en 1999 con relación a 1998, especialmente en los suelos más contaminados ($> 20 \text{ mg kg}^{-1}$)

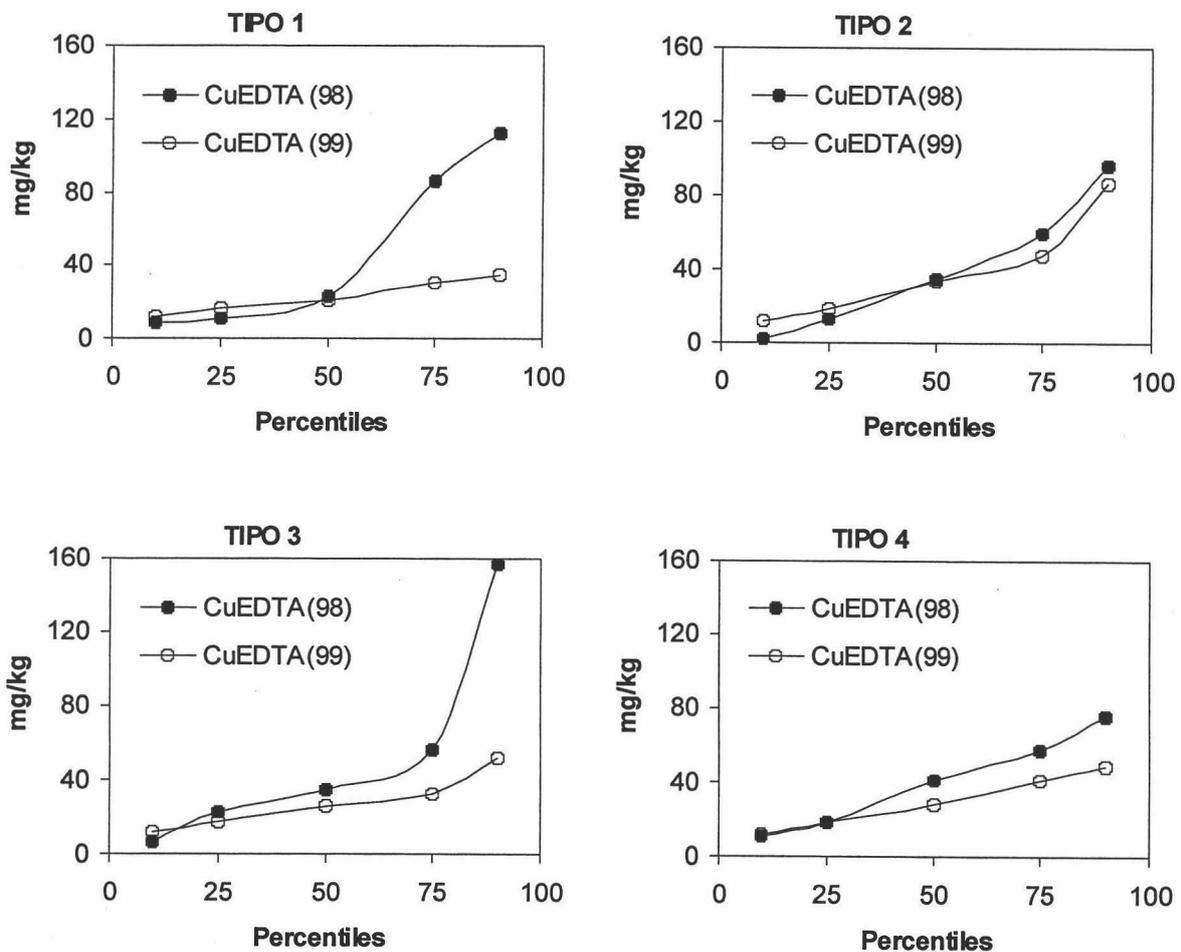


Figura 6.2.7 Percentiles del cobre extraíble con EDTA en los tipos de suelos en ambos muestreos.
 Figure 6.2.7 Percentiles of EDTA-extractable copper in the soils types in both sampling periods.

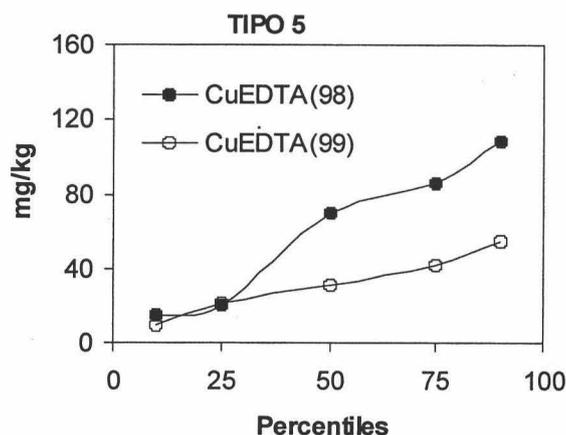


Figura 6.2.7 (continuación) Percentiles del cobre extraíble con EDTA en los suelos tipo 5 en ambos muestreos.

Figure 6.2.7 (continuation) Percentiles of EDTA-extractable copper in soils type 5 in both sampling periods.

6.2.5 Relación de las formas de cobre con las propiedades de los suelos en 1999

Para llevar a cabo una comparación con los resultados obtenidos en 1998, se establecieron relaciones entre las formas solubles y extraíbles con EDTA y las propiedades de los suelos.

Así, en 1999, el CuA en los suelos ácidos y básicos está también relacionado linealmente con el contenido en CuT:

Suelos ácidos

$$\text{CuA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.018 \text{ CuT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (p < 0.001) \quad [6.2.24]$$

Suelos básicos

$$\text{CuA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.0012 \text{ CuT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (p < 0.05) \quad [6.2.25]$$

pero con coeficientes de regresión inferiores a los de 1998 (ecuaciones [6.2.7] y [6.2.9]), especialmente en los suelos ácidos, que era donde se daban los valores más elevados de cobre soluble en agua. En general, en 1999, el porcentaje de CuA con relación al CuT disminuye un 40 % en los suelos ácidos y en un 20% en los básicos y carbonatados.

En cuanto a la cantidad de cobre extraído con EDTA (CuEDTA), como ocurría en 1998, está relacionada linealmente con el CuT y mantiene diferencias significativas en función del tipo de suelo:

Suelos ácidos

$$\text{CuEDTA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.152 \text{ CuT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (p < 0.01) \quad [6.2.26]$$

Suelos básicos

$$\text{CuEDTA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.187 \text{ CuT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.01) \quad [6.2.27]$$

Si comparamos estas ecuaciones con la [6.2.19] y [6.2.20], se aprecia claramente que el porcentaje de CuEDTA con relación al CuT han descendido en 1999 (20% en los suelos ácidos y 35% en los básicos). Por otra parte, las relaciones con el pH en los suelos básicos desaparecen en 1999.

Por tanto, se puede afirmar que, con el tiempo, las cantidades de cobre soluble y biodisponible, si entendemos como tales al extraído con EDTA, tienden a decrecer, pasando el Cu a formas menos asimilables por los organismos que colonizan el suelo.

6.2.6 Superficie que supera los niveles críticos en CuT y CuA

Los niveles críticos se establecieron en 300 mg kg⁻¹ (suelos de pH<7) y en 500 mg kg⁻¹ (suelos de pH>7) para el CuT (Sheppard *et al.*, 1992; Godin, 1983), y en 0.7 mg kg⁻¹ para el CuA (Ewers, 1991). En 1999, los niveles críticos de CuT en los primeros 10 cm de los suelos se superaron en el 4.6% del total de superficie afectada por los lodos, lo que supone un descenso de más del 55% con respecto al año anterior (10.6%); mientras que los niveles críticos para el CuA se superan en el 13.7% del total de la superficie afectada, lo que, con respecto a 1998 (23%), supone una disminución del 40% (Mapas 6.2.1 y 6.2.2).

Si hacemos un análisis pormenorizado en función del tipo de suelo (Fig. 6.2.8), se aprecia que, en 1999, ya no se supera el nivel máximo de CuT en ningún punto de las superficies ocupadas por los suelos de tipo 1, 3, 4 y 5; mientras que en los no relimpiados (tipo 2) la superficie que supera dichos niveles se duplica, seguramente por el efecto de la oxidación del lodo y de la ascensión capilar de la solución ácida, de forma que toda la superficie gravemente contaminada en CuT en 1999 se concentra en el área ocupada por los suelos de tipo 2. Con respecto al CuA, la disminución no es tan acusada, especialmente en los suelos ácidos en los que la superficie que supera los niveles máximos sólo desciende ligeramente y sigue representando en torno al 12% de la superficie total afectada por el vertido (5.2% en los suelos de tipo 1 y 6.6% en los de tipo 2). Por el contrario, la disminución de la solubilidad del Cu en los suelos básicos hace que en 1999 ya no se superen en ellos la cantidad máxima de CuA; excepto en los suelos arenosos de tipo 4 y en los suelos de Entremuros (E) localizados al final de la cuenca, de carácter salino y a los que llegó sólo el agua ácida del vertido. En ellos, sigue siendo relativamente elevado el contenido en CuA, probablemente debido a la textura gruesa de los primeros y al alto contenido en sulfatos y cloruros en los segundos; de forma que la superficie que supera los niveles máximos en CuA en 1999, aunque desciende con respecto a 1998 (entre un 60% en los suelos tipo 4 y un 88% en los suelos de Entremuros), sigue siendo superior al 7% de la superficie total afectada por el vertido.

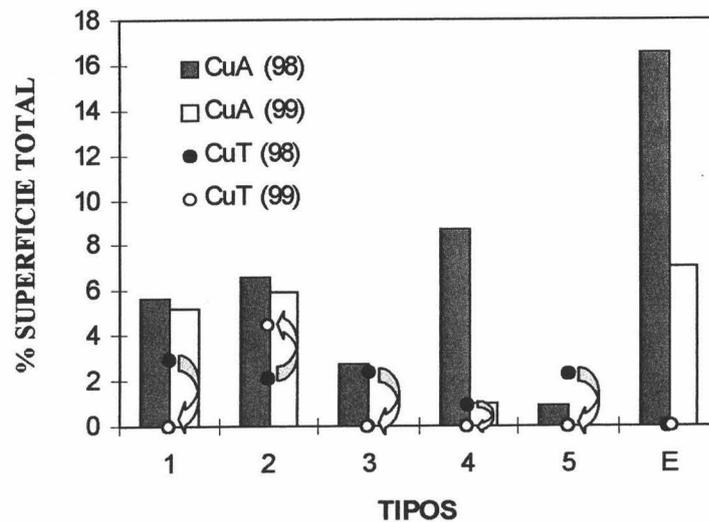


Figura 6.2.8 Porcentaje de superficie con respecto al total del área afectada que supera los niveles críticos de CuA y el CuT en función del tipo de suelo y del período de muestreo (E: Entremuros).

Figure 6.2.8 Surface area in relation to total area exceeding the critical levels of CuA and CuT in all soils and in both sampling periods (E: Entremuros).

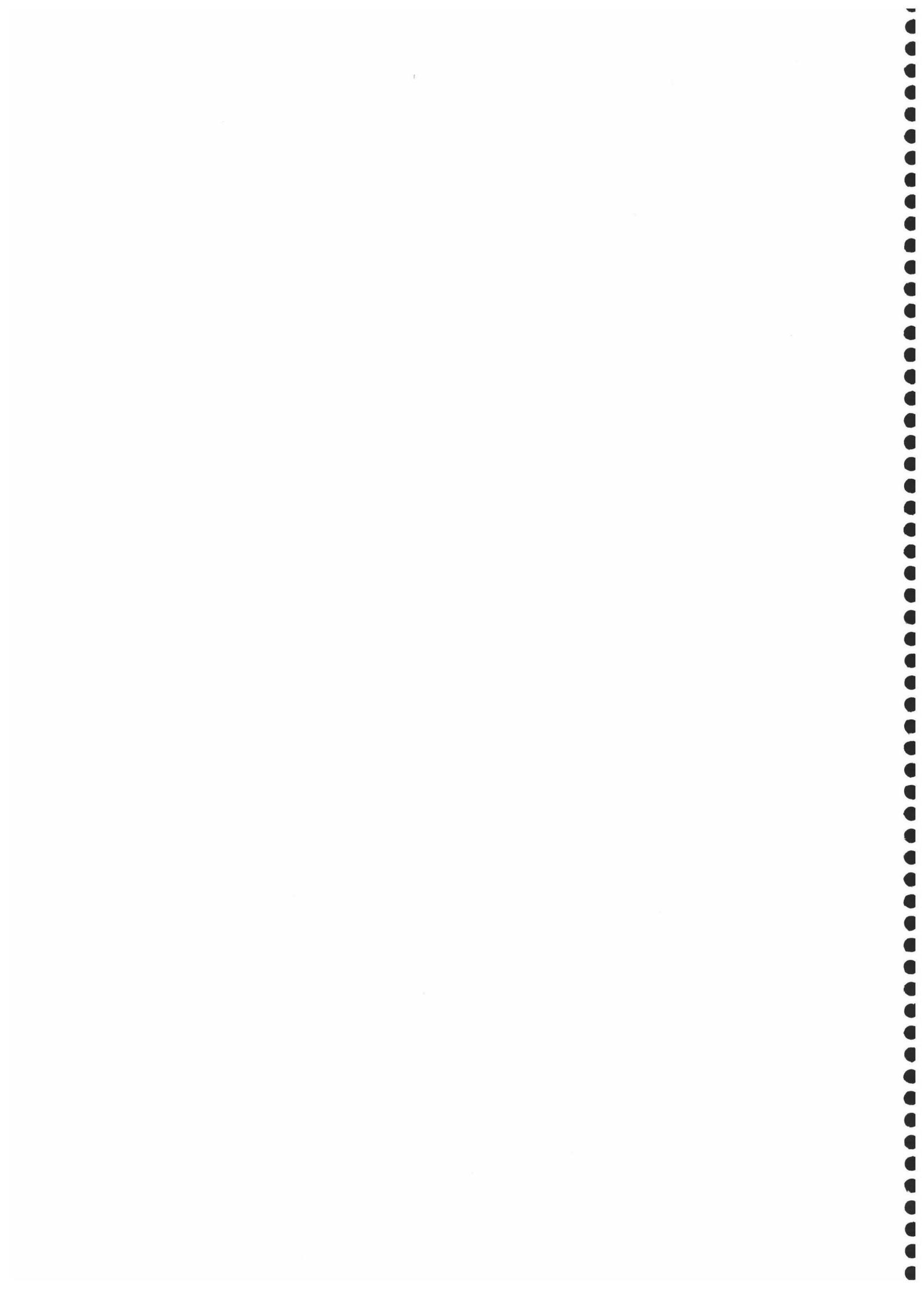
6.2.7 Conclusiones

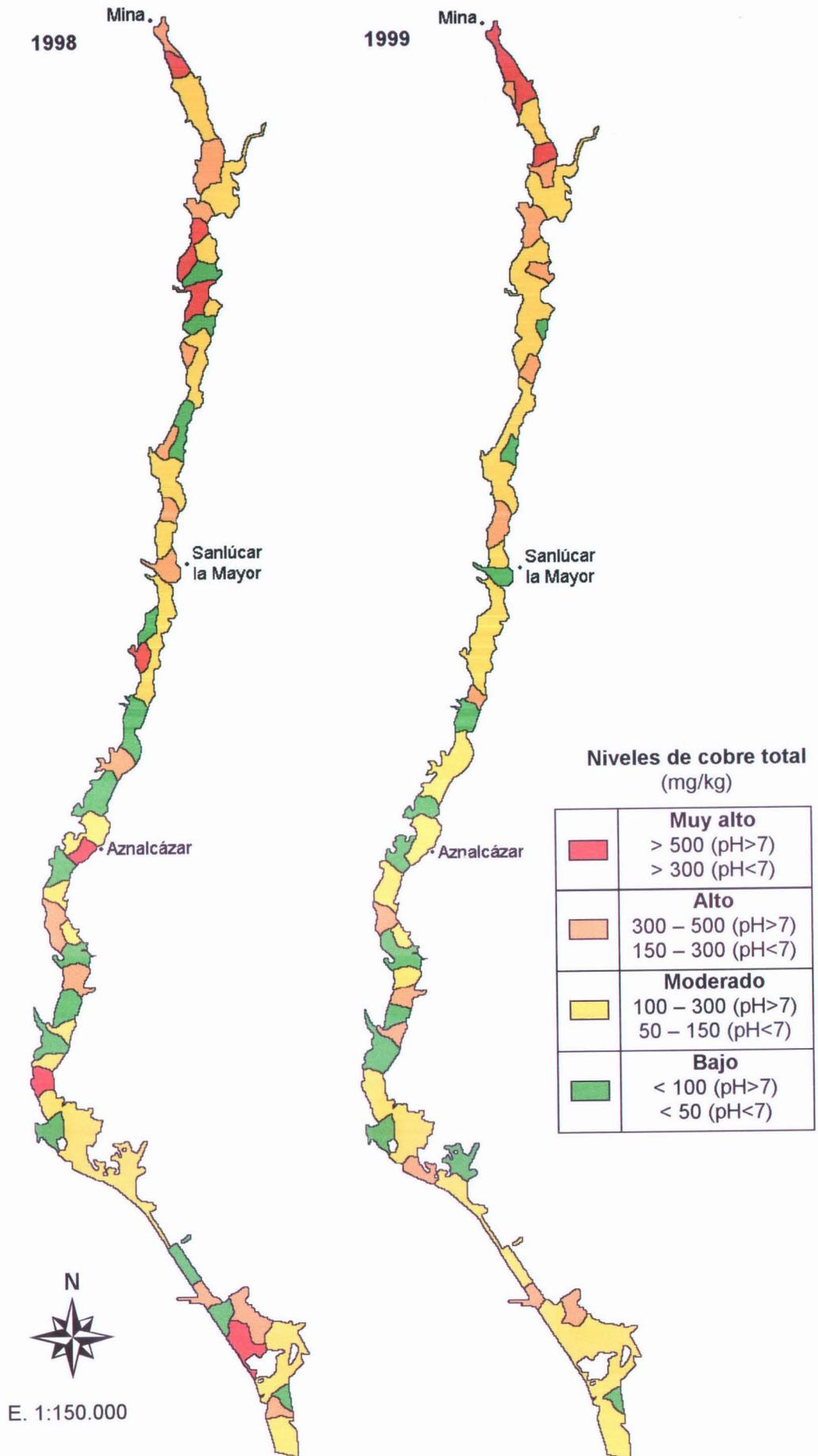
1. En todos los suelos afectados por el vertido, el cobre total (CuT) se incrementó considerablemente con relación a los suelos no afectados, superando los niveles máximos permitidos en algo más del 10% del total del área afectada. En los suelos ácidos esta contaminación se concentra en superficie, mientras que en los básicos tiende a distribuirse en profundidad.
 - *In all soil affected by the toxic spill, total copper (CuT) increased markedly in relation to unaffected soils, surpassing the maximum permitted levels by somewhat more than 10% of the total affected area. In the acidic soils this pollution concentrated most in the first 10 cm, while in basic soils the pollution was homogeneously distributed in the first 50 cm or even increased in depth.*
2. Los óxidos amorfos de aluminio (Al_0) e hierro (Fe_0) se relacionan significativamente con el CuT. El coeficiente de regresión del Al_0 en los suelos básicos es 2.5 veces mas elevado que el del Fe_0 ; mientras que el coeficiente de regresión del Fe_0 en los suelos ácidos es casi 1.5 veces mayor que en los básicos.
 - *Total copper was significantly and directly related to amorphous oxides of aluminium (Al_0) and iron (Fe_0). The regression coefficient of Al_0 was 2.5-fold higher than Fe_0 ; and the regression coefficient of Fe_0 in the acidic soils was almost 1.5-fold higher than in basic soils.*
3. En todos los suelos, el cobre soluble en agua (CuA) y el extraíble con $CaCl_2$ (CuCA) están significativa y linealmente relacionados con la cantidad de cobre total (CuT),

otra parte, en los suelos ácidos, ambas formas disminuyen al aumentar el pH; mientras que en los suelos básicos no existe una relación significativa entre ellos. En los suelos ácidos el CuCA está directamente relacionado con el CuA y no con la capacidad de intercambio catiónico (CIC); mientras que en los básicos, el CuA disminuye y el CuCA aumenta linealmente al incrementarse la CIC y los parámetros relacionados con ella (materia orgánica y arcilla).

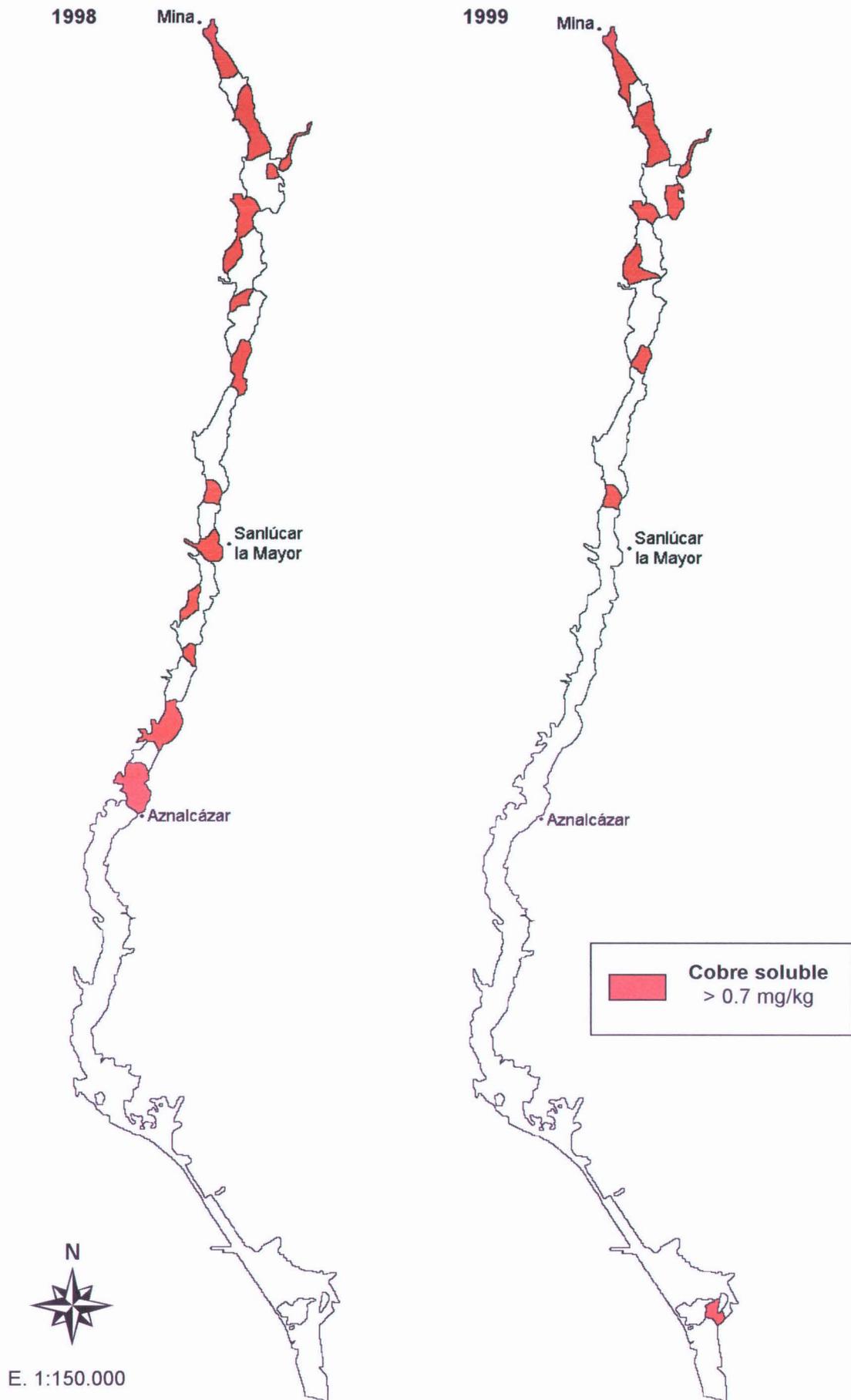
- *In all soils, copper extracted with CaCl_2 (CuCA) and water-soluble copper (CuA) were significantly and directly related to the total copper (CuT), although in acidic soils values proved highest. In addition, in acid soils, CuA and CuCA diminished as pH values rose; while this relationship was not detected in basic soils. Under acidic conditions, CuCA is directly related with CuA but not with the cation exchange capacity (CEC), while, under basic conditions, CuA decreased and CuCA increased with CEC and its related parameters (organic matter and clay).*
4. Las cantidades de cobre extraídas con ácido acético (CuAC), oxálico-oxalato (CuOX) y EDTA (CuEDTA), están relacionadas únicamente con el cobre total; existiendo diferencias significativas entre los suelos ácidos y básicos en el caso del CuOX y CuEDTA. En general, los tres reactivos extraen cantidades equivalentes de cobre; aunque en medio ácido el ácido acético extrae cantidades ligeramente superiores al oxálico-oxalato y EDTA
 - *Copper extracted by acetic acid (CuAC), oxalic-oxalate (CuOX) and EDTA (CuEDTA), were related only to total copper, with significant differences between acid and basic soils in terms of CuOX and CuEDTA. In general, in all soils studied, these three products extracted similar amounts of copper, with the exception of acetic acid, which extracted slightly higher amounts in acidic environments.*
 5. Las labores de relimpieza llevadas a cabo en 1999, redujeron considerablemente el contenido en CuT de las zonas más contaminadas, no superándose los valores críticos en ninguna de las zonas relimpiadas. Así mismo, también se redujo la forma soluble en agua (CuA). No obstante, en el sector ácido no relimpiado, la ascensión capilar de la solución del suelo dio lugar a un aumento del CuA y del CuT y en los primeros 30 cm del suelo; incrementado así su nivel de contaminación. Igualmente, en el sector salino del final de la cuenca, el elevado contenido en iones SO_4^{2-} y Cl^- , parece ser el responsable de un considerable contenido en CuA.
 - *The second cleanup effort during 1999 reduced the CuT content to below critical levels in the most polluted areas. Therefore, water-soluble copper (CuA) was also decreased. Meanwhile, in the sector that remained uncleaned (type 2), capillary action of the soil solution augmented CuA and CuT in the upper 30 cm of the soil. Also, in the saline sector (type 5) at the lower end of the river basin, the high content in SO_4^{2-} and Cl^- ions appears to have markedly boosted the CuA content.*
 6. Con el tiempo, el cobre soluble y el extraído con EDTA se reducen considerablemente en relación al CuT en todos los suelos, lo que implica el paso a formas menos asimilables.

- *Water-soluble and EDTA extracted copper were substantially declined in all soils over time in relation to CuT, resulting in less available forms.*





Mapa 6.2.1 Distribución del cobre total en los primeros 10 cm de los suelos en ambos muestreos.
 Map 6.2.1 Total copper distribution in the upper 10 cm of the soils in both sampling periods.



Mapa 6.2.2 Superficie de los suelos (0-10 cm) con valores de CuA > 0.7 mg kg⁻¹ en ambos muestreos.
Map 6.2.2 Area of the soils (0-10 cm) with values of CuA > 0.7 mg kg⁻¹ in both sampling periods.

6.3 CINC Y SUS FORMAS

6.3.1 Introducción

El cinc pertenece al grupo IIB de la tabla periódica de los elementos, presenta un estado de oxidación estable Zn^{2+} , siendo un elemento muy conocido en suelos por la complejidad de su comportamiento químico y por su elevada solubilidad. Tiene un peso atómico de 65.4 y una densidad de 7.14 g cm^{-3} y es considerado, por su relativa abundancia, como uno de los principales contaminantes potenciales para el medioambiente. Forma parte de multitud de minerales, entre los más abundantes se encuentran: esfalerita (ZnS), smithsonita ($ZnCO_3$), cincita (ZnO), franklinita ($ZnFe_2O_4$) y numerosas especies sulfatadas y fosfatadas.

Es esencial para las plantas y para los animales, incluido el hombre, el cual tiene unos requerimientos diarios de 5 a 40 mg de cinc. Niveles de 150 a 600 mg de ingesta diaria se consideran tóxicos para el hombre (Pais y Benton, 1997) y los 400 mg kg^{-1} es considerada generalmente la concentración crítica en las plantas (Kabata-Pendias y Pendias, 1992).

Su presencia en la corteza terrestre es variable según el tipo de roca, aunque se puede dar un valor medio de 80 mg kg^{-1} (Lindsay, 1972). En suelos no contaminados se citan con frecuencia los valores medios de 50 mg kg^{-1} , considerándose normales los valores dentro del rango entre 10 y 300 mg kg^{-1} (Lindsay, 1972). Con frecuencia alcanzan concentraciones superiores en muchas áreas debido a la influencia antropogénica (uso de abonos orgánicos, fertilizantes, pesticidas y lodos residuales en agricultura; precipitación atmosférica por la quema de combustibles fósiles y actividad minera)

La presencia del cinc en suelos se asocia a la solución del suelo, a formas cambiables ligadas a partículas cargadas eléctricamente, a formas adsorbidas o complejadas por ligandos orgánicos, a formas asociadas a minerales secundarios de la arcilla y a óxidos metálicos insolubles, y formando parte de minerales primarios.

La solubilidad del cinc está muy influenciada por el pH y por la cantidad total de cinc presente en el suelo. Herms y Brümmer (1980) encontraron que a pH 7, concentraciones de 1 mg l^{-1} en solución se alcanzan con 1200 mg kg^{-1} de cinc total, mientras que a pH 5 esas mismas concentraciones se alcanzan solamente con 40 mg kg^{-1} de cinc en el suelo. El cinc también es capaz de formar con cierta facilidad complejos con los sulfatos, la formación de estas sales puede incrementar la solubilidad y movilidad del Zn^{2+} en suelos (Kiekens, 1995); un dato a tener muy en cuenta en contaminaciones que, como la que nos ocupa, están muy influenciadas por procesos de oxidación de sulfuros. Por otra parte, en suelos ricos en Ca y P se tiende a la inmovilización de las formas solubles.

Los componentes del suelo que contribuyen de manera más importante a la adsorción de cinc son los minerales de la arcilla, los óxidos metálicos hidratados y la materia orgánica (Lindsay, 1972; Abd-Elfattah y Wada, 1981). En medios ácidos la adsorción de Zn está relacionada directamente con la capacidad de intercambio catiónico, mientras que en medios alcalinos, los procesos de quemisorción por ligandos orgánicos son los predominantes (Farrah y Pickering, 1977; Peneva, 1976). Estos

procesos suelen ir acompañados por la desorción simultánea de otros cationes a la solución del suelo. Se han descrito disminuciones en la disponibilidad del cinc en presencia de otros nutrientes y elementos tales como el Fe, Cu, Ca, Cd y P (Kabata-Pendias y Pendias, 1992)

6.3.2 Contenido total en cinc de los suelos afectados por el vertido (ZnT)

El contenido en cinc de los suelos no contaminados próximos al área afectada presenta un contenido medio de 230.8 mg kg^{-1} , con un mínimo de 45.8 y un máximo de 376.1 mg kg^{-1} (Simón *et al.*, 1999), mientras que la contaminación produjo una concentración media en los primeros 50 cm de los suelos de 544.3 mg kg^{-1} . Si consideramos el horizonte superficial (0-10 cm) la media sube a 937.5 mg kg^{-1} , oscilando entre los 58.7 y $3206.9 \text{ mg kg}^{-1}$. En la Tabla 6.3.1 se muestran las cantidades medias de cinc total para los 5 tipos de suelos y a las 3 profundidades consideradas.

TIPOS	Profund.	Zn (mg kg^{-1})	Desv. Típ.	sig.
1	1	1014.01	773.71	< 0.001
	2	290.47	330.82	
	3	157.98	95.46	
	Total	382.18	609.08	
2	1	729.13	901.66	0.042
	2	214.49	129.21	
	3	197.30	140.96	
	Total	310.54	555.51	
3	1	1034.21	702.40	0.004
	2	601.04	461.00	
	3	447.88	482.59	
	Total	626.41	604.55	
4	1	617.35	445.13	0.223
	2	508.97	606.15	
	3	363.41	555.23	
	Total	472.42	542.99	
5	1	1375.33	598.35	< 0.001
	2	847.79	648.32	
	3	447.58	445.67	
	Total	793.22	679.44	
Total	1	937.53	689.20	< 0.001
	2	529.56	542.71	
	3	362.39	455.08	
	Total	544.29	617.91	

Tabla 6.3.1 Valores medios de cinc total en función del tipo de suelo y de la profundidad (sig.: grado de significación de las variaciones en profundidad).

Table 6.3.1 Mean values of total zinc in relation to the soil type and depth (sig.: degree of significance of the variations with the depth).

Los tipos de suelos más contaminados son el 5 y el 3, con valores medios superiores a 625 mg kg^{-1} en los primeros 50 cm; seguidos de los tipos 4 y 1, con valores medios entre 380 y 480 mg kg^{-1} . Los suelos tipo 2 son los menos contaminados. Las diferencias en ZnT entre las distintas tipologías de suelos son altamente significativas ($p < 0.001$)

Las variaciones en profundidad son significativas en casi todos los tipos de suelos, a excepción del tipo 4. En general, el Zn es más elevado en los primeros 10 cm y decrece en profundidad, especialmente en los suelos ácidos en los que por debajo de 10 cm se presentan contenidos en Zn similares a los suelos no contaminados. En los suelos básicos el Zn se reparte más en profundidad, especialmente en los de textura arenosa (tipo 4)

Si consideramos únicamente los primeros 10 cm del suelo y establecemos los niveles máximos permitidos para suelos agrícolas en 600 mg kg^{-1} para suelos con $\text{pH} < 7$ y en 1000 mg kg^{-1} para suelos con $\text{pH} > 7$ (Adriano *et al.*, 1997; Kelly, 1979), la contaminación superó dichos niveles en el 38.8% del total de superficie afectada por los lodos (Tabla 6.3.2), lo que supone un total de 999.5 ha, de las que 835.7 ha (32.5% de la superficie) superan los 1000 mg kg^{-1} de cinc total (mapa 6.3.1). En este caso, si consideramos también la zona afectada sólo por las aguas ácidas (Entremuros), las hectáreas se elevan a 2409.5, el 56.2% del total de superficie afectada. Si comparamos los distintos tipos de suelos, en la zona ácida (tipos 1 y 2) se superan los valores críticos en un 36% del total de su superficie, en la zona intermedia de carácter básico (tipos 3 y 4) se superan en el 31%, mientras que en la zona final arcillosa, carbonatada y salina (tipo 5) se superan en casi el 75% de su superficie.

TIPOS	Hectáreas que superan el nivel máximo	% superficie total	% superficie de cada Tipo
1	143.9	5.6	48.3
2	77.3	3.0	23.8
3	258.0	10.0	43.1
4	170.0	6.6	19.2
5	350.3	13.6	74.3
Total	999.5	38.8	

Tabla 6.3.2 Superficie que supera los máximos permitidos de Zn total en los primeros 10 cm del suelo.

Table 6.3.2 Surface exceeding the critical levels of total Zn in the upper 10 cm of the soil.

El análisis de correlaciones bivariadas entre las cantidades de cinc total (ZnT) y las propiedades de los primeros 10 cm de los suelos, realizado tanto en el conjunto de los mismos como en los ácidos y básicos por separado (Tabla 6.3.3), indica que, en la totalidad de los suelos, el ZnT está positiva y significativamente relacionado con las formas amorfas de hierro y aluminio y con el azufre pirítico. Si analizamos los suelos agrupándolos en ácidos y básicos, en los ácidos el ZnT está relacionado positiva y significativamente con el azufre pirítico y menos significativamente con el Fe_o ($p < 0.1$), mientras que en los básicos se relaciona positiva y significativamente con el Fe_o , Al_o y el azufre pirítico y negativamente con el pH.

	Zn total		
	Todos	Ácidos	Básicos
pH	-	-	-0.284*
Fe_o	0.330**	0.378(*)	0.332**
Al_o	0.325**	-	0.473**
Sp	0.697**	0.928**	0.631**

Tabla 6.3.3 Coeficientes de correlación entre el Zn total y algunas propiedades de los suelos (** $p < 0.01$; * $p < 0.05$; (*) $p < 0.1$).

*Table 6.3.3 Correlation coefficients between total Zn and some soil properties (** $p < 0.01$; * $p < 0.05$; (*) $p < 0.1$).*

En todos los suelos estudiados las concentraciones de cinc total se relacionan directa y linealmente con las cantidades totales de azufre pirítico y, por tanto, con la contaminación total:

$$\text{ZnT (mg kg}^{-1}\text{)} = 517.77 + 23.16 \text{ Sp (g kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.3.1]$$

de la que se deduce que el contenido en ZnT de los suelos sin lodo alcanza valores superiores a los 500 mg kg⁻¹, muy superior al valor medio de los suelos sin contaminar (231 mg kg⁻¹); lo que podría ser debido a la contaminación previa por las aguas del vertido y a la contaminación por las aguas ácidas procedentes de la oxidación de los lodos antes de su retirada, sin descartar que en estos suelos existiese ya una contaminación previa al vertido. Por otra parte, el contenido en cinc del lodo, si consideramos que su concentración media de Sp es de 450 g kg⁻¹, sería de 10.4 g kg⁻¹, dentro del rango de los valores medidos (entre 8 y 11 g kg⁻¹).

Si establecemos las regresiones múltiples entre el ZnT y las formas amorfas de hierro (Fe_o) y aluminio (Al_o) estadísticamente significativas, obtenemos las siguientes ecuaciones:

Todos los suelos

$$\text{ZnT (mg kg}^{-1}\text{)} = 360.50 + 100.58 \text{ Fe}_o \text{ (g kg}^{-1}\text{)} + 548.80 \text{ Al}_o \text{ (g kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.01) \quad [6.3.2]$$

Suelos ácidos

$$\text{ZnT (mg kg}^{-1}\text{)} = 178.60 + 239.43 \text{ Fe}_o \text{ (g kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.01) \quad [6.3.3]$$

Suelos básicos

$$\text{ZnT (mg kg}^{-1}\text{)} = 280.87 + 31.51 \text{ Fe}_o \text{ (g kg}^{-1}\text{)} + 1036.88 \text{ Al}_o \text{ (g kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.3.4]$$

que indican que el coeficiente de regresión del Al_o en los suelos básicos es 30 veces más elevado que el del Fe_o; mientras que el coeficiente de regresión del Fe_o en los suelos ácidos es 7.6 veces mayor que en los básicos.

En los suelos básicos, las concentraciones de ZnT están también relacionadas de forma inversa y significativa con el pH:

$$\text{ZnT (mg kg}^{-1}\text{)} = 3455.29 - 334.45 \text{ pH} \quad (\text{p}<0.05) \quad [6.3.5]$$

puediendo establecer que la cantidad de cinc en estos suelos desciende unos 335 mg kg⁻¹ por cada unidad que se incrementa el pH.

La distribución del ZnT y Sp con la profundidad en los diferentes tipos de suelos (Fig. 6.3.1) pone de manifiesto que, al igual que en el caso del Cu, en los suelos ácidos (tipos 1 y 2) el % de ZnT tiende a incrementarse en superficie, mientras que en los básicos se distribuye más uniformemente con la profundidad; lo que indica que, en éstos últimos, existe un mayor lavado del Zn. La explicación sería la misma que en el caso del Cu. En los suelos ácidos, los contaminantes permanecen solubles en una mayor proporción y tienden a concentrarse en superficie por efecto de la intensa ascensión capilar de la solución del suelo; mientras que en los suelos básicos, la acidificación facilitaría la penetración de los elementos en el suelo, pero su precipitación en profundidad a pH básicos impediría su ascensión y acumulación en superficie. En este sentido, en los suelos carbonatados de textura arenosa, por su menor capacidad tampón y su mayor tasa de infiltración, la contaminación en profundidad es mucho mayor, llegándose a medir entre 30 y 50 cm concentraciones de 2714 mg kg^{-1} de ZnT.

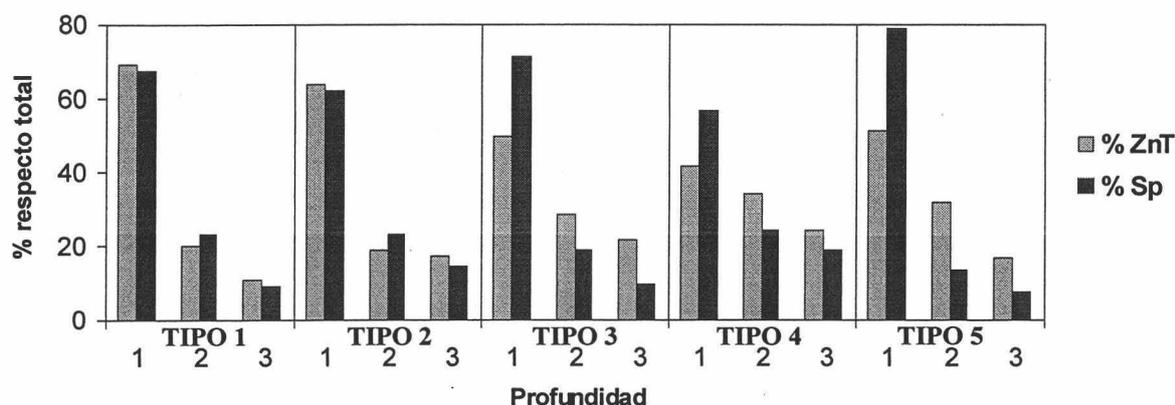


Figura 6.3.1 Porcentaje de cinc total y azufre pirítico en cada tipo de suelo y a cada profundidad con respecto al total del suelo (1 = 0-10 cm, 2 = 10-30 cm, 3 = 30-50 cm).

Figure 6.3.1 Percentage of total zinc and pyritic sulphur in each soil type at each depth in relation to the total amount in soil (1= 0-10 cm, 2 = 10-30 cm, 3 = 30-50 cm).

6.3.3 Formas de cinc extraíbles

Las diferentes formas de cinc, al igual que las de los otros elementos contaminantes, se extrajeron con agua (ZnA), cloruro cálcico (ZnCA), ácido acético (ZnAC), oxálico-oxalato (ZnOX) y EDTA (ZnEDTA). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 6.3.4

Si consideramos el total del suelo (primeros 50 cm), los suelos ácidos de textura franca (tipo 1) muestran los valores máximos de ZnA, ZnCA y ZnEDTA; mientras que los valores menores de ZnCA y ZnEDTA se asocian generalmente a los suelos arenosos carbonatados (tipo 4) y el de ZnA a los suelos de marisma (tipo 5). Por el contrario, las cantidades de ZnOX y ZnAC son más elevadas en los suelos arcillosos carbonatados (tipos 3 y 5) y mínimas en los suelos de textura arenosa, ya sean ácidos o básicos (tipos 2 y 4)

TIPO	prof.	ZnA	ZnCA	ZnAC	ZnOX	ZnEDTA
1	1	272.25	332.75	561.85	359.19	443.14
	2	25.26	36.44	106.78	56.66	64.05
	3	2.90	19.58	45.50	42.39	29.99
	Total	65.71	88.96	173.28	111.46	126.24
2	1	102.97	128.40	332.53	139.31	234.79
	2	10.83	28.32	88.26	34.87	39.03
	3	6.00	20.49	75.00	55.56	37.04
	Total	27.33	45.21	131.81	64.03	77.38
3	1	7.97	17.81	614.96	335.08	348.26
	2	3.50	5.05	246.66	121.44	82.98
	3	3.37	5.52	125.85	111.54	35.32
	Total	4.34	7.79	272.00	160.21	116.98
4	1	7.62	9.38	281.22	165.21	109.69
	2	7.46	8.23	175.77	87.43	67.41
	3	9.13	5.70	129.18	62.71	41.29
	Total	8.16	7.45	178.22	93.10	65.42
5	1	2.24	17.21	707.47	480.38	312.85
	2	1.06	17.48	321.05	195.36	114.14
	3	0.67	14.41	136.33	87.42	45.92
	Total	1.14	16.20	324.45	209.19	126.59

Tabla 6.3.4 Valores medios en mg kg^{-1} de las diferentes formas de cinc extraídas.

Table 6.3.4 Mean values (mg kg^{-1}) of the different extracted forms of zinc.

En cuanto a las variaciones con la profundidad, en los suelos ácidos todas las formas tienden a incrementarse significativamente en superficie. En los suelos carbonatados de textura arcillosa (tipos 3 y 5), también se extraen mayores cantidades en superficie, siendo significativas las diferencias con la profundidad en el caso del ZnEDTA, ZnOX y ZnAC, y no significativas en el caso del ZnA y ZnCA. En los suelos arenosos carbonatados (tipo 4) las distintas formas extractadas de Zn tienden a distribuirse más homogéneamente en el perfil del suelo y no presentan diferencias significativas con la profundidad.

Para intentar explicar las variaciones de las diferentes formas de cinc en los suelos, llevamos a cabo un análisis factorial de componentes principales con rotación ortogonal (normalización Varimax con Kaiser) de las formas extraíbles de Zn y las propiedades de los suelos entre 0 y 10 cm, mostrándose en la Tabla 6.3.5 los resultados obtenidos para los suelos ácidos y básicos.

En los suelos ácidos la variabilidad se explica en un 87.8% por cuatro factores. El primer factor, con un 49.5% de la varianza explicada, indica que todas las formas de cinc se agrupan de forma directa con el cinc total y, por tanto, con la contaminación total (azufre pírítico). El segundo factor representa la oxidación del lodo, incluyendo los sulfatos y óxidos con signo positivo y el pH con signo negativo. En el tercer factor se agrupan el CaCO_3 y los parámetros del suelo relacionados con el complejo de cambio, excepto la materia orgánica. El cuarto factor agrupa al ZnOX con la materia orgánica y la capacidad de intercambio de cationes.

	Factores (Suelos ácidos)				Factores (Suelos básicos)			
	1	2	3	4	1	2	3	4
ZnT	0.892				0.856			
ZnA	0.790				0.730			
ZnCA	0.773				0.726			
ZnAC	0.935				0.950			
ZnOX	0.542			0.698	0.722			
ZnEDTA	0.871				0.925			
pH		-0.761			-0.551			
CaCO ₃			0.851				0.731	
arcilla			0.907			0.821		
CO				0.922		0.536		0.648
CIC			0.717	0.628		0.839		
Óxidos		0.869					-0.707	
SO ₄ ²⁻		0.800						0.771
Sp	0.888				0.883			
Var. exp.	49.5%	20.6%	9.2%	8.5%	38.5%	18.7%	10.0%	7.5%

Tabla 6.3.5 Análisis factorial de componentes rotados en los 10 primeros centímetros de los suelos ácidos y básicos.

Table 6.3.5 Factorial analysis of rotated components in the upper 10 cm of acid and basic soils.

En los suelos carbonatados se aprecia un comportamiento similar y la varianza se explica en un 74.7% por cuatro factores. El primer factor agrupa todas las formas de Zn con el ZnT y con la contaminación total (positivamente con el azufre pirítico y negativamente con el pH). El segundo factor incluye las propiedades relacionadas con el complejo de cambio. El tercer factor incluye, con signos diferentes, el CaCO₃ y los óxidos; y el cuarto factor agrupa a la materia orgánica con los sulfatos.

Para cuantificar estos comportamientos, procedimos a realizar correlaciones entre la cantidad de cinc extraído con los distintos reactantes y las propiedades de los suelos en los primeros 10 cm.

Cinc soluble en agua (ZnA)

Tiene un comportamiento muy diferente en función del tipo de suelo. El análisis de correlación entre esta forma de cinc y las principales propiedades de los primeros 10 cm de los suelos dio los resultados de la Tabla 6.3.6.

Suelos ácidos		Suelos básicos	
	ZnA		ZnA
ZnT	0.585**	ZnT	0.288**
pH	-0.499*	pH	-0.436**
arcilla	-	arcilla	-0.253*
CO	-	CO	-0.242*
SO ₄ ²⁻	0.603**	SO ₄ ²⁻	-
Sp	0.676**	Sp	0.576**

Tabla 6.3.6 Coeficientes de correlación entre ZnA y algunas de las propiedades de los suelos ácidos y básicos (** $p < 0.001$; * $p < 0.01$)

Table 6.3.6 Correlation coefficients between ZnA and some properties of acid and basic soils (** $p < 0.001$; * $p < 0.01$)

Según estos resultados, en los suelos ácidos el contenido en cinc soluble en agua está relacionado con la contaminación total (Zn total, Sp) y con el grado de oxidación del lodo (sulfatos y pH) y, en los básicos, además de con los parámetros anteriores, también se correlaciona con el contenido en arcilla y carbono orgánico.

En los **suelos ácidos** la cantidad de cinc soluble en agua (ZnA) está relacionada significativa y linealmente con el cinc total (ZnT), representando aproximadamente el 21% de éste:

$$\text{ZnA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.215 \text{ ZnT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.3.6]$$

Igualmente, se aprecia una relación lineal significativa entre el ZnA y el contenido en sulfatos solubles:

$$\text{ZnA (mg kg}^{-1}\text{)} = 57.17 + 0.05 \text{ SO}_4^{2-} \text{ (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.01) \quad [6.3.7]$$

indicando que el cinc soluble en agua se incrementa con la contaminación total y con el proceso de oxidación de los lodos, aproximadamente unos 50 mg por cada gramo de sulfato formado.

La influencia del pH sobre el cinc soluble, dado que éste disminuye al aumentar la oxidación, se traduce en una relación lineal en la que un incremento en una unidad de pH en estos suelos ácidos produce un descenso de casi 74 mg del cinc presente en la solución del suelo.

$$\text{ZnA (mg kg}^{-1}\text{)} = 564.54 - 73.92 \text{ pH} \quad (\text{p}<0.05) \quad [6.3.8]$$

En los **suelos básicos** aparecen, aunque con un bajo coeficiente de regresión, relaciones significativas entre el ZnA y el ZnT:

$$\text{ZnA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.006 \text{ ZnT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.3.9]$$

que, en comparación con la ecuación [6.3.6], pone de relieve una clara disminución en los suelos básicos del ZnA (36 veces menos) con relación al ZnT.

La recta de regresión lineal del ZnA con el pH en estos suelos básicos, también muestra una menor pendiente; lo que indica que, cuando el pH del suelo es neutro o básico, el incremento del pH tiene un efecto menos acusado sobre la disminución del ZnA que cuando es ácido.

$$\text{ZnA (mg kg}^{-1}\text{)} = 82.17 - 10.14 \text{ pH} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.3.10]$$

Las otras propiedades de los suelos básicos que controlan la concentración de cinc en la fase líquida son la capacidad de cambio y los parámetros relacionados con ella (arcilla y carbono orgánico):

$$\text{ZnA (mg kg}^{-1}\text{)} = 16.83 - 4.34 \text{ CO (\%)} - 0.18 \text{ arcilla (\%)} \quad (\text{p}<0.05) \quad [6.3.11]$$

indicando que el Zn^{2+} es fijado por las superficies cargadas negativamente, especialmente por la materia orgánica.

Cinc extraíble con CaCl₂ (ZnCA)

En los **suelos ácidos** se correlaciona lineal y significativamente, al igual que el ZnA, con el cinc total (ZnT):

$$\text{ZnCA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.255 \text{ ZnT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.3.12]$$

y supone algo más del 25% del ZnT del suelo. Si se compara esta ecuación con la [6.3.6], se puede afirmar que más del 80% del Zn extraíble con CaCl₂ es soluble en agua; sólo el resto se podría considerar como intercambiable.

Su relación con los sulfatos vuelve a ser elevada, obteniendo la siguiente recta de regresión lineal:

$$\text{ZnCA (mg kg}^{-1}\text{)} = 76.57 + 0.06 \text{ SO}_4^{2-} \text{ (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.01) \quad [6.3.13]$$

confirmando que al aumentar el contenido en sulfatos solubles (oxidación de los lodos) aumentan las cantidades de Zn²⁺ en la solución del suelo y, por tanto, se incrementa la cantidad adsorbida en el complejo de cambio.

La relación entre la cantidad de ZnCA y ZnA fue:

$$\text{ZnCA (mg kg}^{-1}\text{)} = 1.22 \text{ ZnA (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.3.14]$$

Lógicamente, dado que el ZnA estaba relacionado inversamente con el pH, el ZnCA también lo está:

$$\text{ZnCA (mg kg}^{-1}\text{)} = 701.19 - 93.11 \text{ pH} \quad (\text{p}<0.01) \quad [6.3.15]$$

y pone de relieve que el ZnCA disminuye en 93 mg kg⁻¹ por cada unidad que se incrementa el pH.

En los **suelos básicos**, el ZnCA también está relacionado lineal y significativamente con el ZnT:

$$\text{ZnCA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.016 \text{ ZnT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.3.16]$$

aunque, en relación con el total, se extraen unas 16 veces menos que en los suelos ácidos [6.3.12]. Si comparamos la ecuación [6.3.16] con la [6.3.9], se deduce que, aproximadamente, el 37% del Zn que se extrae con CaCl₂ es soluble en agua; cantidad claramente inferior a la de los suelos ácidos.

Igualmente, también está lineal y significativamente relacionado con el ZnA y con el pH:

$$\text{ZnCA (mg kg}^{-1}\text{)} = 2.86 \text{ ZnA (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.3.17]$$

$$\text{ZnCA (mg kg}^{-1}\text{)} = 129.09 - 15.36 \text{ pH} \quad (\text{p}<0.05) \quad [6.3.18]$$

Al igual que en el caso del ZnA, la recta de regresión lineal del ZnCA con el pH en estos suelos básicos, muestra una menor pendiente que la de los ácidos [6.3.15]; lo que indica que, cuando el pH del suelo es neutro o básico, el incremento del pH tiene también un efecto menos acusado en la disminución del ZnCA que cuando es ácido.

No obstante, en ninguno de los suelos, independientemente de su carácter ácido o básico, existe una relación significativa entre el ZnCA y la capacidad de intercambio de cationes (CIC) o los parámetros relacionados con ella (materia orgánica y arcilla). No obstante, si en lugar de los primeros 10 cm de todos los suelos, utilizamos los valores medios de los diferentes tipos de suelos a las tres profundidades (Tablas 6.1.1 y 6.3.4), sí que se aprecian relaciones lineales y significativas en el caso de los suelos básicos:

$$\text{ZnCA (mg kg}^{-1}\text{)} = -2.97 + 0.79 \text{ CIC (cmol}_c\text{ kg}^{-1}\text{)} \quad (p < 0.01) \quad [6.3.19]$$

$$\text{ZnCA (mg kg}^{-1}\text{)} = -13.22 + 23.61 \text{ CO (\%)} - 0.04 \text{ arcilla (\%)} \quad (p < 0.01) \quad [6.3.20]$$

que indican que, en estos tipos de suelos, existe una relación significativa entre el ZnCA y los parámetros del complejo de cambio. En este caso, la materia orgánica es la que fundamentalmente adsorbe el Zn^{2+} .

El que esta relación siga sin establecerse en los suelos ácidos, parece indicar que en ellos es el ZnA el que controlan la cantidad de ZnCA [6.3.14], independientemente del valor de la CIC.

Cinc extraíble con EDTA (ZnEDTA)

En todos los suelos está relacionado con la concentración total de cinc, aunque existen diferencias significativas entre los suelos ácidos y básicos:

Suelos ácidos

$$\text{ZnEDTA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.354 \text{ ZnT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (r^2 = 0.804; p < 0.001) \quad [6.3.21]$$

Suelos básicos

$$\text{ZnEDTA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.289 \text{ ZnT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (r^2 = 0.718; p < 0.001) \quad [6.3.22]$$

que pone de manifiesto que, con relación al total, la cantidad de cinc extraíble con EDTA es casi un 20% menor en los suelos básicos que en los ácidos.

En los suelos básicos aparece también una relación inversa con el pH:

$$\text{ZnEDTA (mg kg}^{-1}\text{)} = 2163.32 - 257.05 \text{ pH} \quad (p < 0.001) \quad [6.3.23]$$

Cinc extraíble con oxálico-oxalato (ZnOX)

Al igual que el ZnEDTA, el ZnOX está linealmente relacionado con el ZnT y mantiene diferencias significativas entre los suelos ácidos y básicos.

Suelos ácidos

$$\text{ZnOX (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.238 \text{ ZnT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (r^2 = 0.668; p < 0.001) \quad [6.3.24]$$

Suelos básicos

$$\text{ZnOX (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.332 \text{ ZnT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (r^2 = 0.803; p < 0.001) \quad [6.3.25]$$

aunque, a diferencia de aquel, el oxálico-oxalato extrae más cantidad de Zn en los suelos básicos (40% más) que en los ácidos.

Cinc extraíble con ácido acético (ZnAC)

El ácido acético es el reactivo que extrae mayor cantidad de cinc, la cual está también relacionada con el ZnT y mantiene diferencias significativas entre los suelos ácidos y básicos:

Suelos ácidos

$$\text{ZnAC (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.480 \text{ ZnT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (r^2 = 0.875; p < 0.001) \quad [6.3.26]$$

Suelos básicos

$$\text{ZnAC (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.567 \text{ ZnT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (r^2 = 0.900; p < 0.001) \quad [6.3.27]$$

que indican que, al igual que el oxálico-oxalato y con relación al total, el ácido acético extrae más Zn en los suelos básicos (20% más) que en los ácidos.

En los suelos básicos se da también una relación inversa con el pH:

$$\text{ZnAC (mg kg}^{-1}\text{)} = 3057.67 - 341.14 \text{ pH} \quad (p < 0.01) \quad [6.3.28]$$

6.3.4 Evolución de la contaminación de Zn en el tiempo

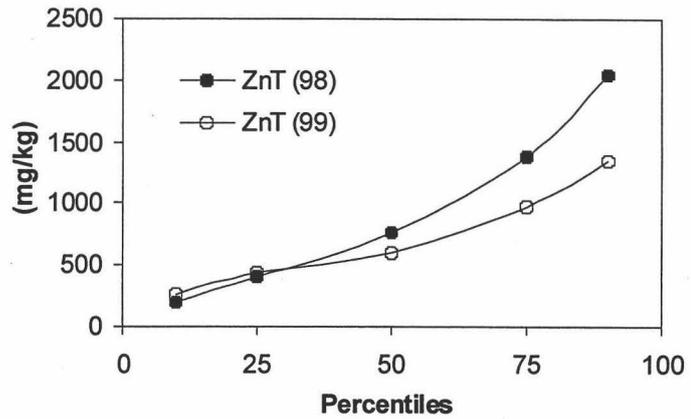
En este apartado comparamos la contaminación de Zn en los primeros 10 cm de los suelos muestreados inmediatamente después de la retirada de los lodos (año 1998), con los muestreados al año siguiente (1999), una vez llevadas a cabo labores de recuperación de los suelos afectados (fundamentalmente relimpieza de las áreas más contaminadas y encalado)

Cinc total

El contenido medio en ZnT de todos los suelos disminuyó en 1999 (497.1 mg kg⁻¹) con relación a 1998 (544.3 mg kg⁻¹), siendo las diferencias significativas (p = 0.011). Si comparamos los percentiles del contenido en ZnT en ambos muestreos (Fig. 6.3.2), se aprecia que en 1999 la disminución es mayor en los suelos más contaminados (ZnT > 750 mg kg⁻¹), que habría que atribuir a la relimpieza de los mismos.

Figura 6.3.2 Percentiles de ZnT en los primeros 10 cm de los suelos en los dos muestreos.

Figure 6.3.2 Percentiles of ZnT in the upper 10 cm of the soils in both sampling periods.



Si representamos gráficamente los valores medios para cada tipo de suelo y cada profundidad (Fig. 6.3.3), se aprecian variaciones notables entre ellos. Así, en 1999 hay una disminución en el contenido en ZnT en todos los tipos de suelos, excepto en los de tipo 2 en los que se incrementa en todas las profundidades, y en los de tipo 5 en los que se incrementa entre 30 y 50 cm. Este comportamiento es muy similar al descrito en el caso del cobre y donde indicamos que, en los suelos tipo 2, pudo deberse a que no se relimpiaron en 1999, unido al ascenso capilar de la solución rica en cinc de los suelos ácidos. En el caso de los suelos tipo 5, se relacionaba con el elevado contenido en SO_4^{2-} y Cl^- que favorecen la solubilidad del cinc y su infiltración en profundidad.

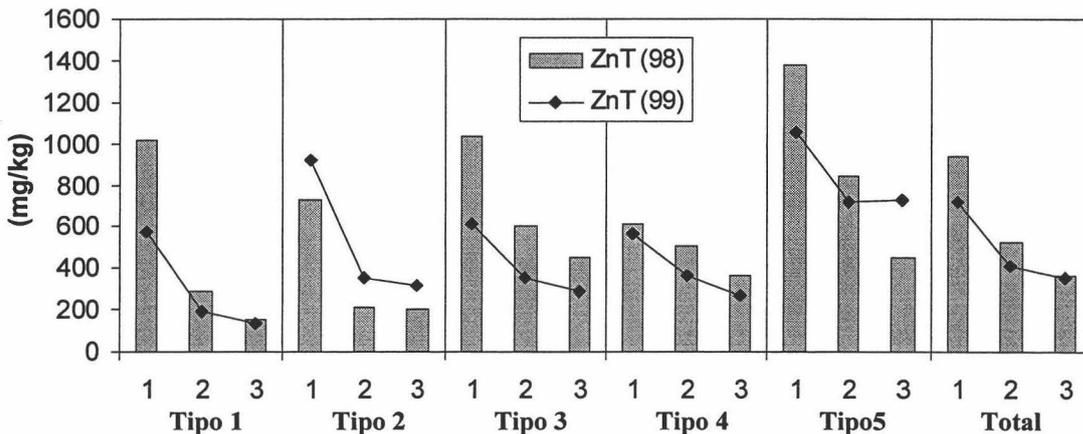


Figura 6.3.3 Contenidos medios de cinc total en los tipos de suelos a las tres profundidades y en los dos períodos de muestreo (1 = 0-10 cm, 2 = 10-30 cm, 3 = 30-50 cm).

Figure 6.3.3 Mean values of total zinc in the soil types at each depth and in both sampling periods (1 = 0-10 cm, 2 = 10-30 cm, 3 = 30-50 cm).

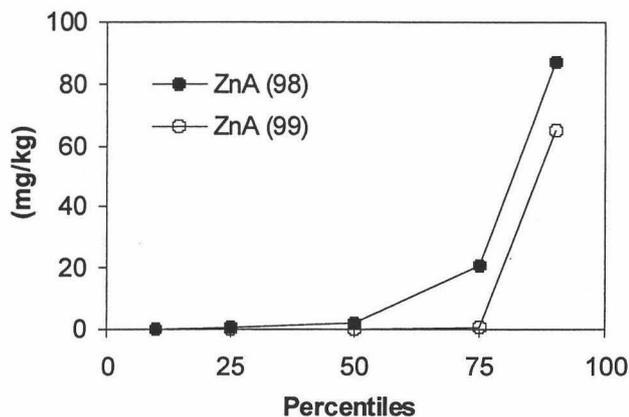
Cinc soluble en agua (ZnA)

En líneas generales, si comparamos los percentiles de ZnA en los primeros 10 cm de todos los suelos y en ambos muestreos (Fig. 6.3.4) se aprecia un descenso

significativo en todos los casos, aunque en los más contaminados se siguen alcanzando valores altos.

Figura 6.3.4 Percentiles del contenido en Zn soluble en agua en todos los suelos en ambas fechas.

Figure 6.3.4 Percentiles of water-soluble Zn in all soils in both periods.



Para apreciar la evolución del cinc soluble en cada tipo de suelo, realizamos esta misma comparación en cada uno de ellos (Fig. 6.3.5), apareciendo diferencias marcadas en función de su carácter ácido o básico.

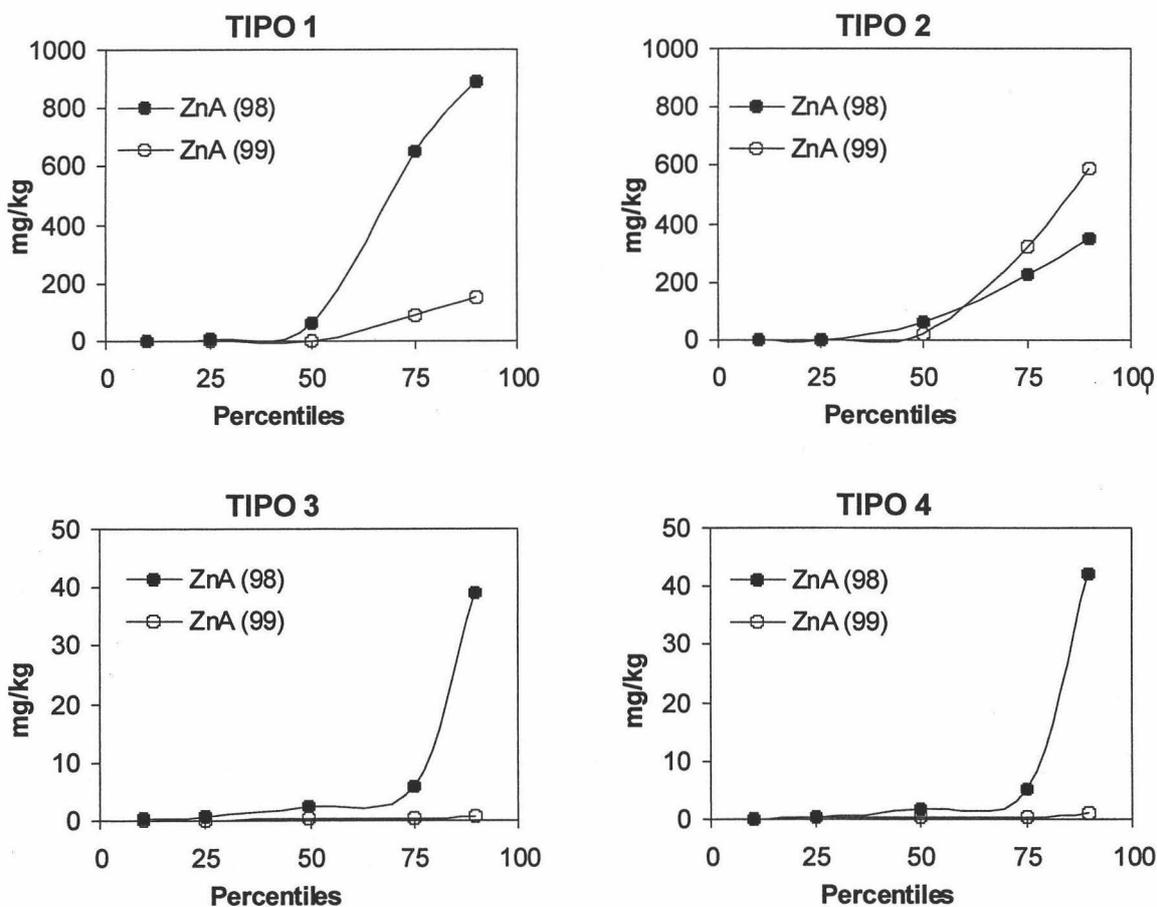


Figura 6.3.5 Percentiles de la cantidad de cinc soluble en agua en función del tipo de suelo en ambos muestreos.

Figure 6.3.5 Percentiles of water-soluble zinc according to the soil type in both sampling periods.

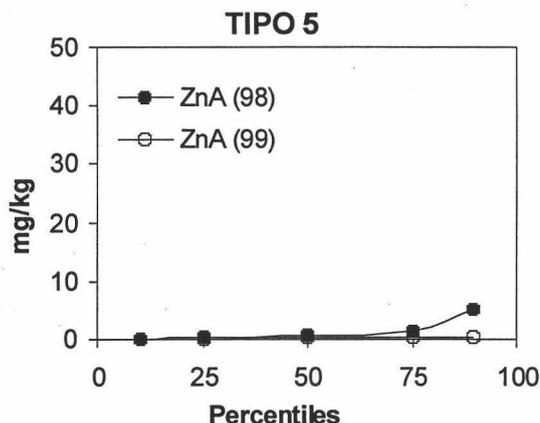


Figura 6.3.5 (continuación) Percentiles de la cantidad de cinc soluble en agua en los suelos de tipo 5 en ambos muestreos.

Figure 6.3.5 (continuation) Percentiles of water-soluble zinc in soil type 5 in both sampling periods.

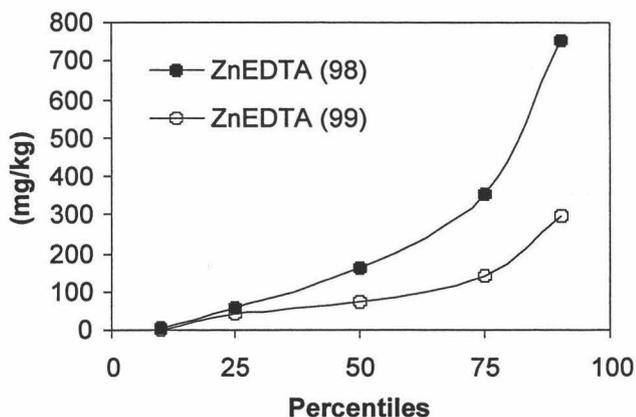
Así, en los suelos ácidos, las cantidades de cinc soluble en 1999 son mucho mayores que en los básicos, destacando los suelos ácidos de textura arenosa (tipo 2) en los que un 25% de ellos sigue presentando valores superiores a los 320 mg kg^{-1} de cinc soluble. En los suelos ácidos de tipo 1 hay un descenso muy acusado del ZnA en aquellos que presentaban una alta concentración; por el contrario, en los de tipo 2 se produce un incremento respecto al año anterior. Estos hechos parecen confirmar que en los suelos ácidos no relimpiados (tipo 2), la oxidación del lodo que continúa en el suelo y la ascensión capilar de la solución ácida producida, provoca un incremento del cinc soluble en superficie. Por el contrario, en los suelos carbonatados, se observa una disminución muy significativa de las cantidades de ZnA en todos los tipos, obteniéndose valores en los suelos más contaminados (percentil 90) iguales o inferiores a 1 mg kg^{-1} .

Cinc extraíble con EDTA (ZnEDTA)

El estudio en este año se realizó, al igual que en las formas solubles en agua, comparando los primeros 10 cm del suelo. Si observamos los percentiles obtenidos para todos los suelos (Fig. 6.3.6) se puede apreciar una clara disminución del ZnEDTA en 1999 con relación al año anterior en todos los casos.

Figura 6.3.6 Percentiles del contenido en cinc extraíble con EDTA en todos los suelos en ambas fechas.

Figure 6.3.6 Percentiles of EDTA-extracted zinc in all soils in both periods.



Si comparamos las cantidades de ZnEDTA en función del tipo de suelo y en los dos muestreos considerados (Fig. 6.3.7) se pone de manifiesto este descenso generalizado en todos los casos a excepción de los suelos tipo 2, al igual que en el ZnA. En estos suelos, las formas bioasimilables incluso se incrementan con respecto al año anterior, dándose valores superiores a 310 mg kg^{-1} en el 50% de los suelos de este tipo.

Igualmente, en los suelos relimpiaados, se aprecia una clara diferencia en función del carácter ácido o básico de los mismos. En los suelos ácidos tipo 1, las concentraciones de ZnEDTA son muy superiores a las de los suelos básicos (los valores del percentil 50 son de 140 y 50 mg kg^{-1} respectivamente)

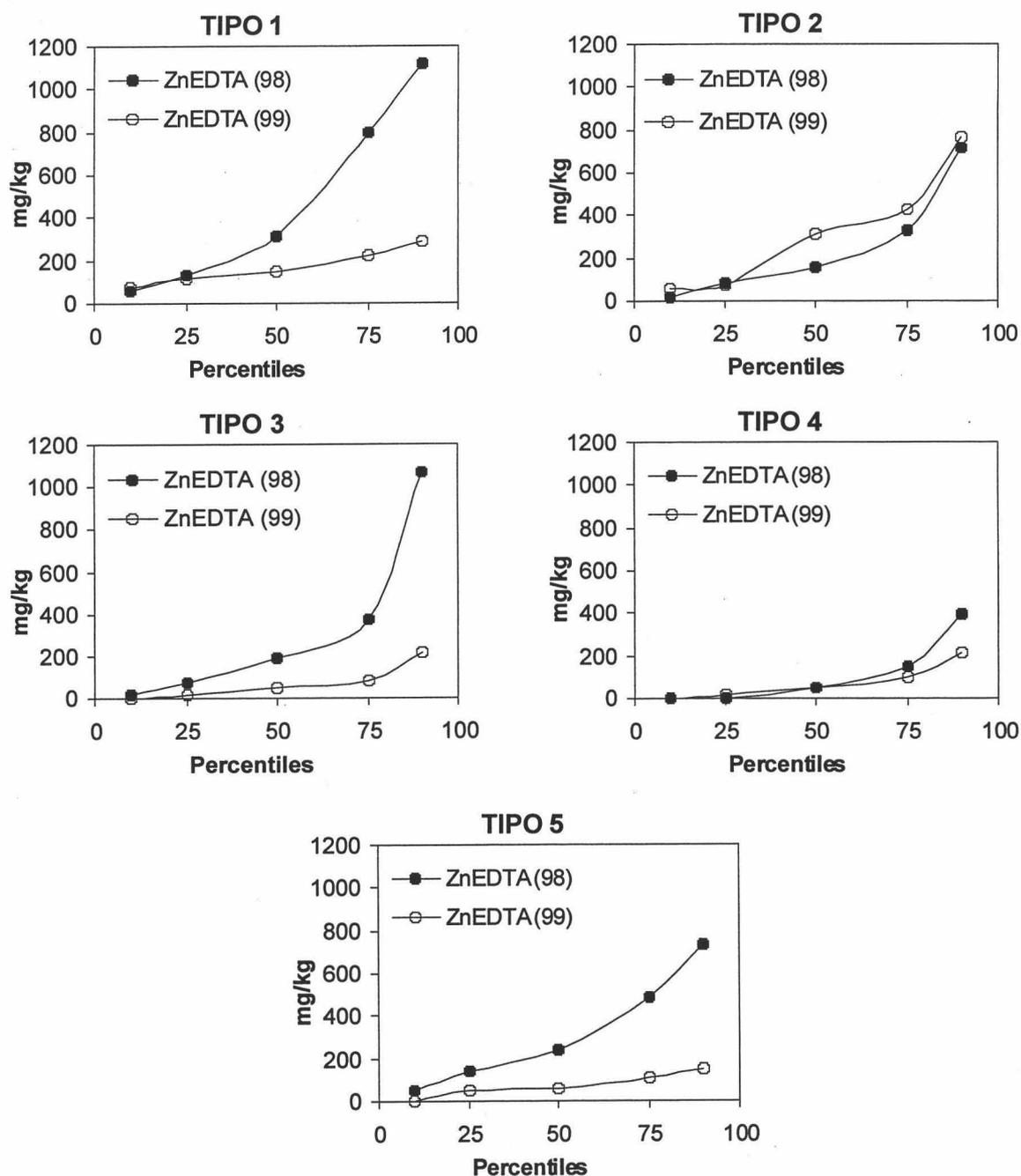


Figura 6.3.7 Percentiles del cinc extraíble con EDTA en función del tipo de suelo en ambos muestreos.

Figure 6.3.7 Percentiles of EDTA-extractable zinc in the soils types in both sampling periods.

6.3.5 Relación de las formas de cinc con las propiedades de los suelos en 1999

Para llevar a cabo una comparación con los resultados obtenidos en 1998, se establecieron relaciones entre las formas solubles y extraíbles con EDTA y las propiedades de los suelos.

Cinc soluble en agua (ZnA)

En los **suelos ácidos** se relaciona con los mismos parámetros con que lo hacía el año anterior, según las siguientes rectas de regresión lineal:

$$\text{ZnA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.146 \text{ ZnT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.3.29]$$

$$\text{ZnA (mg kg}^{-1}\text{)} = -50.32 + 0.07 \text{ SO}_4^{2-} \text{ (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.3.30]$$

$$\text{ZnA (mg kg}^{-1}\text{)} = 426.79 - 64.77 \text{ pH} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.3.31]$$

Las cantidades de Zn soluble en agua con respecto al total han descendido más de un 30% con relación a 1998 (ecuación [6.3.6]), mientras que la influencia de los sulfatos y del pH mantiene unos coeficientes de regresión parecidos aunque más significativos que en las ecuaciones [6.3.7] y [6.3.8].

Por otro lado, aparecen relaciones muy significativas con los cationes presentes en la solución del suelo. Así, la recta de regresión entre el ZnA y el calcio soluble (CaA) pone de manifiesto el efecto antagónico del Ca (Kabata-Pendias y Pendias, 1992) que hace que precipiten, por cada gramo de calcio disuelto, unos 920 mg de cinc.

$$\text{ZnA (mg kg}^{-1}\text{)} = 242.59 - 0.92 \text{ CaA (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.3.32]$$

En los **suelos básicos** se produce un claro cambio de comportamiento con respecto al año anterior. Ya no existe una relación entre el ZnA y el ZnT, siendo el pH el principal factor que controla las cantidades solubles de cinc:

$$\text{ZnA (mg kg}^{-1}\text{)} = 181.12 - 23.63 \text{ pH} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.3.33]$$

donde se aprecia que el coeficiente de regresión se ha duplicado con respecto al de 1998 [6.3.10], pudiendo concluir que, en 1999, cantidades de cinc soluble son despreciables en suelos de pH igual o superior a 7.5.

En este caso, a diferencia de lo que ocurría en 1998, también aparece una relación significativa y lineal con los sulfatos solubles:

$$\text{ZnA (mg kg}^{-1}\text{)} = -8.21 + 0.01 \text{ SO}_4^{2-} \text{ (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.01) \quad [6.3.34]$$

Cinc extraíble con EDTA (ZnEDTA)

Al igual que ocurría en 1998, tanto en los suelos ácidos, como en los básicos, esta forma de cinc se relaciona linealmente con el ZnT, manteniendo diferencias significativas entre ambos tipos de suelos:

Suelos ácidos

$$\text{ZnEDTA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.295 \text{ ZnT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (r^2 = 0.786; p < 0.001) \quad [6.3.35]$$

Suelos básicos

$$\text{ZnEDTA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.110 \text{ ZnT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (r^2 = 0.691; p < 0.001) \quad [6.3.36]$$

Si comparamos estas ecuaciones con la [6.3.21] y [6.3.22], se aprecia un descenso claro en la cantidad de Zn extraíble con EDTA en 1999, mucho más acusado en los suelos básicos (disminución del 62%) que en los ácidos (disminución del 17%).

Al mismo tiempo que la relación con el pH en los suelos básicos ha disminuido notablemente, ya que el coeficiente de regresión de la ecuación [6.3.23] con el de la ecuación siguiente, es ahora 4.5 veces menor:

$$\text{ZnEDTA (mg kg}^{-1}\text{)} = 508.78 - 57.31 \text{ pH} \quad (p < 0.001) \quad [6.3.37]$$

Por otro lado, en los suelos ácidos aparece una relación inversa entre el ZnEDTA y el calcio soluble (CaA):

$$\text{ZnEDTA (mg kg}^{-1}\text{)} = 291.51 - 0.53 \text{ CaA (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (p < 0.05) \quad [6.3.38]$$

indicando que el calcio soluble en la solución del suelo inhibe la extracción de Zn por EDTA o, dicho de otra forma, que el Ca^{2+} favorece el paso del Zn^{2+} a formas no biodisponibles.

6.3.6 Superficie que supera los niveles críticos en ZnT y ZnA

Los niveles críticos se establecieron en 600 mg kg^{-1} (suelos de $\text{pH} < 7$) y en 1000 mg kg^{-1} (suelos de $\text{pH} > 7$) para el ZnT (Adriano *et al.*, 1997; Kelly, 1979), y en 0.5 mg kg^{-1} para el ZnA (Ewers, 1991). En 1999, los niveles críticos de ZnT en los primeros 10 cm de los suelos se superaron en el 27.7% del total de superficie afectada por los lodos, lo que supone un descenso de casi el 30% con respecto al año anterior (38.8%); este descenso es todavía más claro si consideramos la zona de Entremuros, ya que la superficie gravemente afectada ocupa el 30.8% en 1999 frente al 56.32% del año anterior. Los niveles críticos para el ZnA se superan en el 30.5% del total de la superficie afectada que, con respecto a 1998 (75.4%) supone una disminución del 60% (Mapas 6.3.1 y 6.3.2).

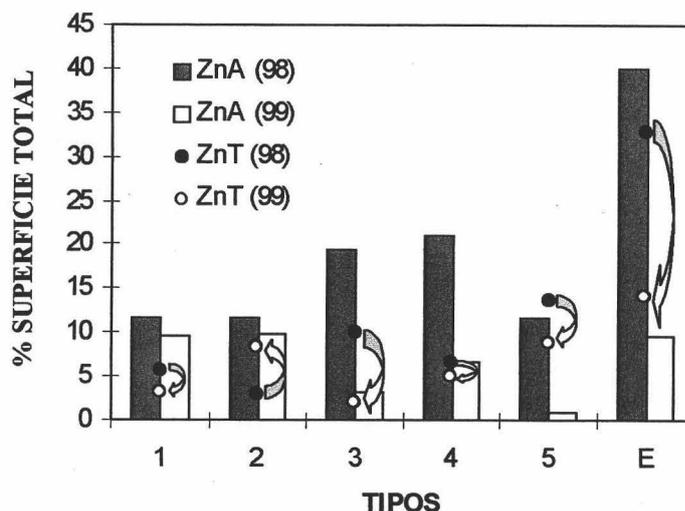


Figura 6.3.8 Superficie que supera los niveles críticos considerados para el ZnA y el ZnT en todos los suelos y en los dos períodos de muestreo (E: Entremuros).

Figure 6.3.8 Surface exceeding the critical levels of ZnA and ZnT in all soils and in both sampling periods (E: Entremuros).

Si estudiamos la evolución de la superficie en función del tipo de suelo (Fig. 6.3.8), se aprecia que, en 1999, disminuye la superficie gravemente afectada por ZnT en todos los tipos de suelos, a excepción de los no relimpiados (tipo 2) en los que dicha superficie se incrementa casi tres veces con respecto al año anterior, seguramente por efecto de la oxidación del lodo y de la ascensión capilar de la solución ácida. De todas formas, la mitad de la superficie ocupada por los suelos ácidos y la cuarta parte de la superficie que ocupan los suelos básicos permanecen por encima de los niveles máximos establecidos. Con respecto al ZnA, la disminución no es tan acusada, especialmente en los suelos ácidos en los que la superficie que supera los niveles máximos sólo desciende ligeramente (un 15%) y sigue representando en torno al 20% de la superficie total afectada por el vertido. Por el contrario, la disminución del ZnA en los suelos básicos es muy elevada (un 80% menos de media que el año anterior), aunque en los suelos arenosos tipo 4 y en los de Entremuros (E) del final de la cuenca, este descenso es menos acusado, debido seguramente a la textura gruesa de los primeros y al alto contenido en sulfatos y cloruros de los segundos; de forma que la superficie que supera los niveles máximos en ZnA en 1999 supone más del 20% de la superficie que ocupan estos dos tipos de suelos.

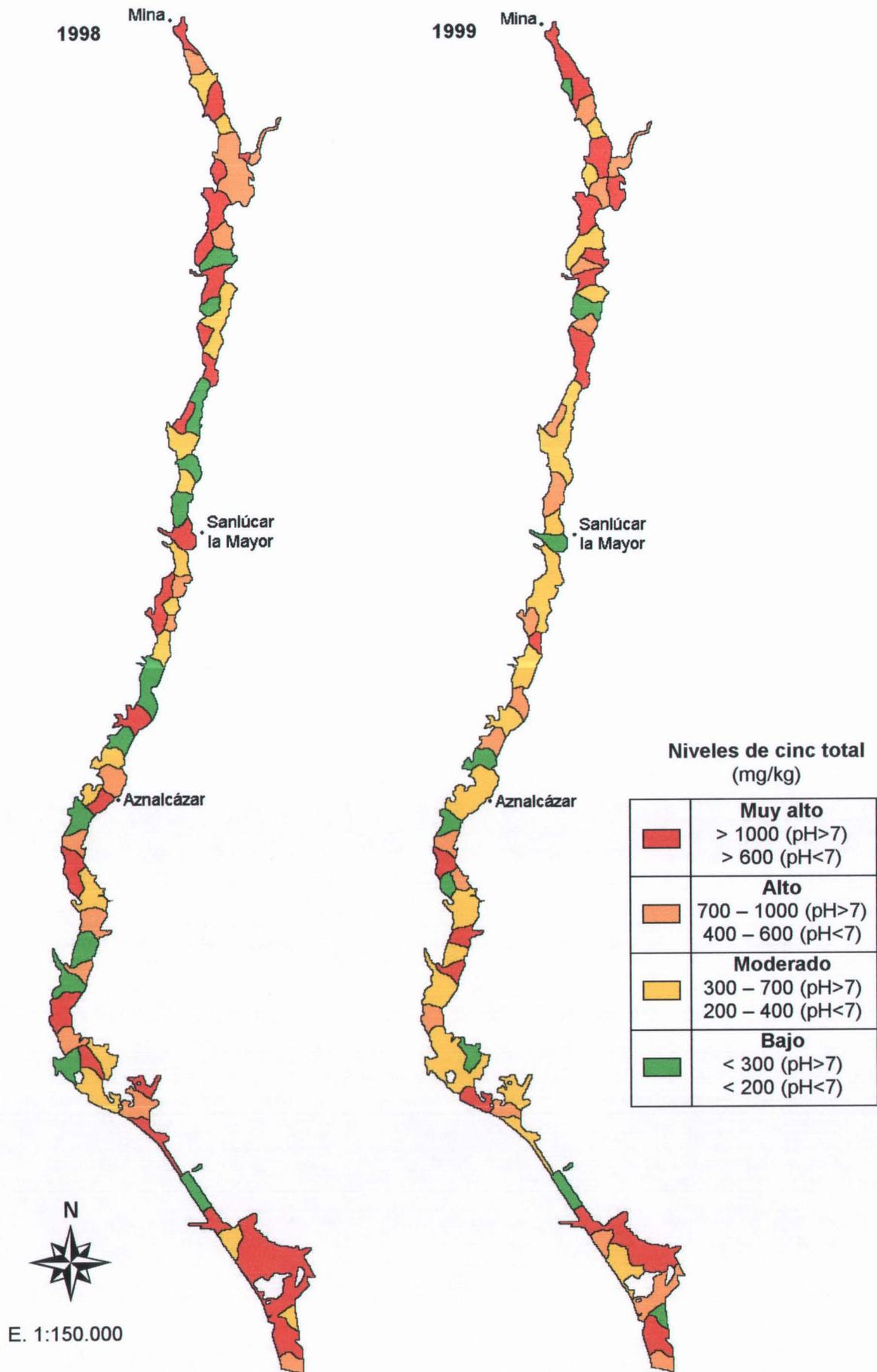
6.3.7 Conclusiones

1. En todos los suelos afectados por el vertido, el cinc total (ZnT) se incrementó considerablemente con relación a los suelos no afectados, superando los niveles máximos permitidos en el 39% del total del área afectada por los lodos y en el 56% del total del área afectada por lodos y aguas ácidas. En los suelos ácidos esta contaminación se concentra en superficie, mientras que en los básicos tiende a distribuirse en profundidad.
- *In all the affected soils, total zinc (ZnT) increased markedly in relation to the unaffected soils, surpassing the maximum permitted levels in 39% of the total area affected by the tailings and in 56% of the total area affected by tailings and acidic*

waters. In the acidic soils this pollution concentrated most in the first 10 cm, while in basic soils the pollution was distributed through the upper 50 cm.

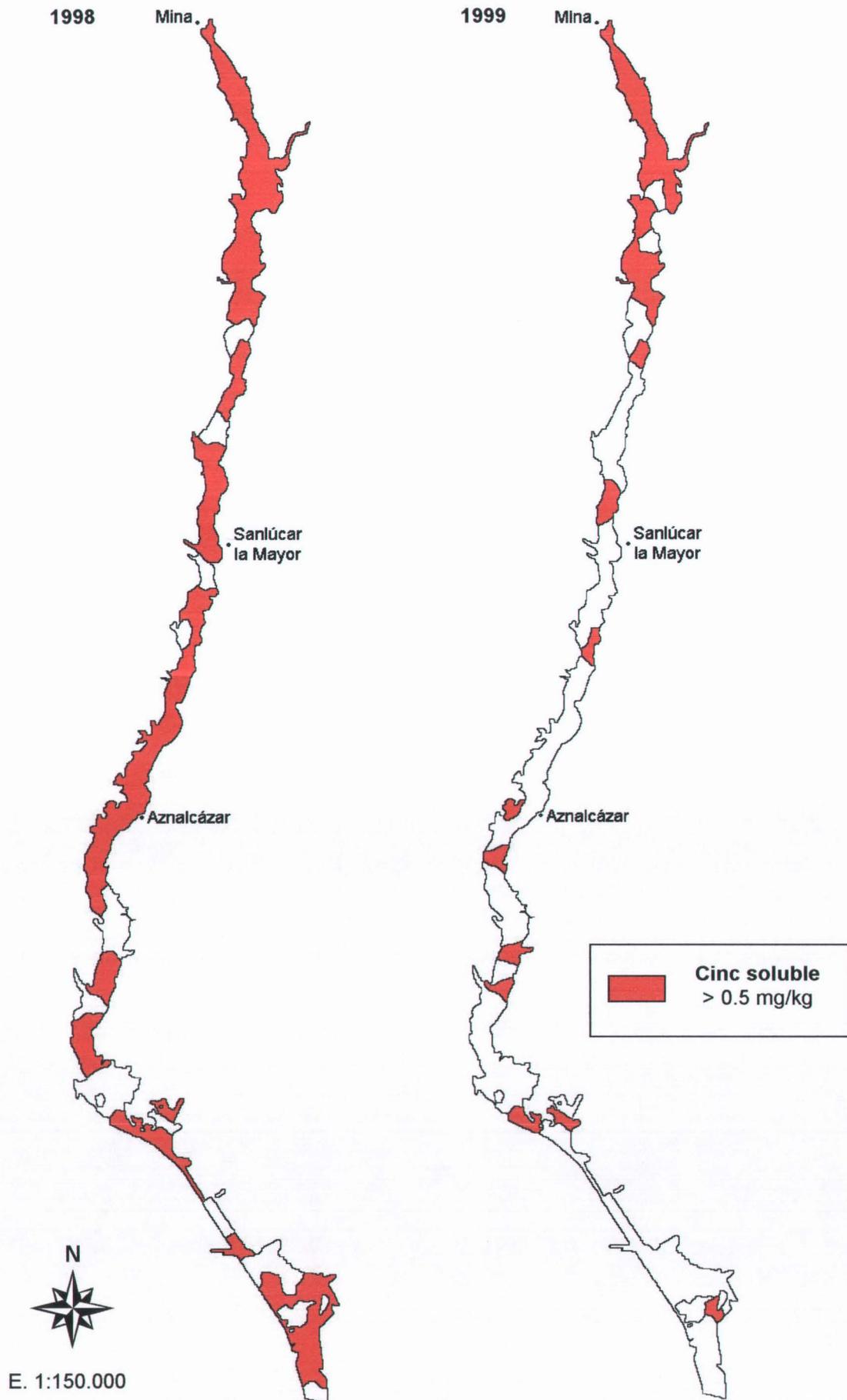
2. Los óxidos amorfos de aluminio (Al_0) e hierro (Fe_0) se relacionan significativamente con el ZnT. El coeficiente de regresión del Al_0 en los suelos básicos es 30 veces más elevado que el del Fe_0 ; y el coeficiente de regresión del Fe_0 en los suelos ácidos es casi 8 veces mayor que en los básicos.
 - *Total zinc was significantly and directly related to amorphous oxides of aluminium (Al_0) and iron (Fe_0). The regression coefficient of Al_0 was 30-fold higher than Fe_0 ; and the regression coefficient of Fe_0 in acidic soils was almost 8-fold higher than in basic soils.*
3. En todos los suelos, el cinc soluble en agua (ZnA) y el extraído con $CaCl_2$ (ZnCA) están significativa y linealmente relacionados con la cantidad de cinc total (ZnT), aunque las cantidades extraídas son claramente superiores en los suelos ácidos. Por otra parte, en todos los suelos, ambas formas disminuyen al aumentar el pH, a la vez que están directamente relacionadas entre sí. En los suelos ácidos no están relacionados con la capacidad de intercambio catiónico (CIC), mientras que en los básicos el ZnA disminuye y el ZnCA aumenta linealmente al incrementarse la CIC y los parámetros relacionados con ella (materia orgánica y arcilla).
 - *In all soils, extracted with $CaCl_2$ zinc (ZnCA) and water-soluble zinc (ZnA) were significantly and directly related to total zinc (ZnT), although in acidic soils values proved highest. In addition, ZnA and ZnCA diminished significantly as pH values rose, at the same time as these two forms were directly related to each other. In acidic soils, there was no relationship between ZnCA and the cation-exchange-capacity (CEC) while, under basic conditions, ZnA decreased and ZnCA increased with CEC and its related parameters (organic matter and clay).*
4. Las cantidades de cinc extraídas con ácido acético (ZnAC), oxálico-oxalato (ZnOX) y EDTA (ZnEDTA), están relacionadas únicamente con el cinc total; existiendo diferencias poco significativas entre los suelos ácidos y básicos. En general, ZnEDTA y ZnOX extraen cantidades parecidas de cinc (entre el 25-35%) en ambos medios, mientras que el ácido acético extrae cantidades superiores (entre el 50-55% del cinc total).
 - *Zinc extracted by acetic-acid (ZnAC), oxalic-oxalate (ZnOX) and EDTA (ZnEDTA), were related only to total zinc, with slightly significant differences between acidic and basic soils. In general, EDTA and oxalic-oxalate extracted similar amounts of zinc (between 25-35%), while acetic acid extracted higher amounts (between 50-55% of total zinc).*
5. Las labores de limpieza llevadas a cabo en 1999 redujeron el contenido en ZnT de las zonas más contaminadas, superándose los valores críticos en el 28% del área afectada por los lodos y en el 31% del área afectada por lodos y aguas ácidas. Así mismo, también se redujo la forma soluble en agua (ZnA). No obstante, en el sector ácido no relimpiado, la ascensión capilar de la solución del suelo dio lugar a un aumento del ZnA y del ZnT en los primeros 30 cm; incrementado así su nivel de contaminación.

- *The second cleanup effort during 1999 reduced the ZnT content in the most polluted areas, exceeding the critical levels in the 31% of the total affected area. In addition, water-soluble zinc (ZnA) also decreased. Meanwhile, in the sector that remained uncleaned (type 2), capillary action of the soil solution augmented ZnA and ZnT in the upper 30 cm of the soil.*
6. Con el tiempo, el cinc soluble y el extraído con EDTA se reducen considerablemente en relación al ZnT en todos los suelos, lo que implica el paso a formas menos asimilables.
- *Water-soluble and EDTA-extracted zinc substantially declined in all soils over time in relation to ZnT, resulting in less available forms.*



Mapa 6.3.1 Distribución del cinc total en los primeros 10 cm de los suelos en ambas épocas de muestreo.

Map 6.3.1 Total zinc distribution in the upper 10 cm of soils in both sampling periods.



Mapa 6.3.2 Superficie de los suelos (0-10 cm) con valores de ZnA > 0.5 mg kg⁻¹ en ambos muestreos.
 Map 6.3.2 Area of the soils (0-10 cm) with values of ZnA > 0.5 mg kg⁻¹ in both sampling periods.

6.4 CADMIO Y SUS FORMAS

6.4.1 Introducción

El cadmio pertenece al grupo IIB de la tabla periódica de los elementos, presenta un estado de oxidación estable Cd^{2+} , siendo un elemento relativamente raro en cuanto a su abundancia en la corteza terrestre. Tiene un peso atómico de 122.4, una densidad de 8.65 g cm^{-3} y es considerado, pese a su relativa escasez, como un contaminante potencial para el medioambiente, ya que es tóxico y muy móvil. Forma parte de multitud de minerales como accesorio, asociándose sobre todo al cinc, siendo la blenda (ZnS) y la smithsonita (ZnCO_3) las fuentes más abundantes de cadmio. Como especie mineral más frecuente forma la greenockita (CdS).

No es esencial para las plantas ni para los animales, incluido el hombre, siendo considerado como un elemento altamente tóxico. En el caso del hombre, una ingesta diaria de 30 a 330 mg de cadmio se considera tóxica, mientras que las plantas tienen una sensibilidad variable frente a este elemento, con unos niveles entre 0.2 a 9 mg kg^{-1} , aunque en general niveles de 3 mg kg^{-1} se consideran suficientes para afectar su crecimiento (Pais y Benton, 1997).

Su presencia en la corteza terrestre está muy relacionada con el cinc, con valores medios en torno a 0.1 mg kg^{-1} (Heinrichs *et al.*, 1980). En suelos no contaminados los niveles de este metal se encuentran entre 0.06 y 1.1 mg kg^{-1} , con una media de 0.53 mg kg^{-1} (Kabata-Pendias y Pendias, 1992). Los niveles en suelos suelen ser bajos, aunque se alcanzan altas concentraciones en muchas áreas debido a la influencia antropogénica: asociado a la minería y fundición de Zn y Pb, incineración de plásticos y baterías, aplicación de lodos residuales en agricultura y el consumo de combustibles fósiles.

La presencia del cadmio en suelos es cada vez más estudiada debido a su elevada toxicidad y a su alta capacidad de acumulación en las plantas, encontrándose relaciones directas entre las concentraciones de Cd en el suelo y en las plantas. Es un elemento muy móvil, siendo las formas Cd^{2+} , CdSO_4 y CdCl_2 las predominantes en suelos. La solubilidad del cadmio está muy influenciada por el pH, Eh y por la cantidad total de cadmio presente en el suelo. Según Alloway (1995), entre valores de pH de 4 a 7.7 la adsorción de cadmio se llega a multiplicar por tres por cada unidad que se incrementa el pH. Este mismo autor señala igualmente que el aumento de la fuerza iónica de la solución del suelo reduce la adsorción de cadmio, siendo los cloruros uno de los aniones que más contribuyen a incrementar su movilización.

Los componentes del suelo que contribuyen de manera más importante a la adsorción de cadmio son los óxidos de hierro y la materia orgánica que, según García-Miragaya y Page (1978), tienen un papel más importante que los minerales de la arcilla. Otro de los factores que contribuyen de manera importante a la adsorción de cadmio es el contenido en carbonato cálcico (Alloway *et al.*, 1988), que llega a reducir claramente la biodisponibilidad de este elemento para las plantas; por otra parte, los carbonatos pueden provocar la precipitación total del Cd, siendo el factor más activo en su inmovilización (Isenbeck *et al.*, 1987). En general, los procesos de adsorción suelen ir acompañados por la desorción simultánea de otros cationes a la solución del suelo. En este sentido, se han descrito numerosos cationes, tales como Ca, Zn, Pb, Cu y Ni, que pueden inhibir con su presencia la adsorción de cadmio (Christensen, 1987)

6.4.2 Contenido total en cadmio en los suelos afectados por el vertido (CdT)

El contenido en cadmio de los suelos no contaminados próximos al área afectada presenta un valor medio de 0.5 mg kg^{-1} , con un mínimo de 0.1 y un máximo de 0.9 mg kg^{-1} (Simón *et al.*, 1999), mientras que la contaminación produce una concentración media en los suelos de 1.8 mg kg^{-1} . Si consideramos el horizonte superficial (0-10 cm) la media sube a 3.0 mg kg^{-1} , oscilando entre los 0.1 y 10.7 mg kg^{-1} . En la Tabla 6.4.1 se muestran las cantidades medias de cadmio total para los 5 tipos de suelos y a las 3 profundidades consideradas.

TIPOS	Profund.	Cd (mg kg^{-1})	Desv. Típ.	sig.
1	1	3.27	2.66	< 0.001
	2	0.82	0.96	
	3	0.43	0.31	
	Total	1.15	2.05	
2	1	2.31	3.08	0.050
	2	0.58	0.46	
	3	0.56	0.53	
	Total	0.92	1.90	
3	1	3.31	2.38	0.016
	2	2.07	1.66	
	3	1.54	1.84	
	Total	2.11	2.09	
4	1	2.03	1.55	0.192
	2	1.69	1.85	
	3	1.18	1.74	
	Total	1.55	1.74	
5	1	4.31	1.80	0.001
	2	2.94	2.29	
	3	1.57	1.73	
	Total	2.67	2.23	
Total	1	3.03	2.33	< 0.001
	2	1.79	1.85	
	3	1.18	1.58	
	Total	1.79	2.08	

Tabla 6.4.1 Valores medios de cadmio total en función del tipo de suelo y la profundidad (sig.: grado de significación de las variaciones en profundidad).

Table 6.4.1 Mean values of total cadmium in relation to the soil type and depth (sig.: degree of significance of the variations with the depth).

Si se consideran los primeros 50 cm del suelo, los tipos de suelos más contaminados son el 5 y el 3 (suelos carbonatados de textura fina), con valores medios superiores a los 2.1 mg kg^{-1} , le siguen los tipos 4 y 1 (valores medios entre 1.1 y 1.6 mg kg^{-1}) y son los suelos tipo 2 los que presentan una menor concentración (menos de 1 mg kg^{-1} de media). En los suelos ácidos la contaminación tiende a concentrarse en superficie, de forma que por debajo de 10 cm el contenido de Cd se aproxima al de los suelos no contaminados; mientras que en los básicos se distribuye más en profundidad, superándose entre 30 y 50 cm de profundidad los niveles de los suelos no contaminados.

A excepción de los suelos tipo 4, las diferencias de Cd con la profundidad son significativas. Así mismo, también son significativas ($p < 0.001$) las diferencias entre los valores medios de las distintas tipologías.

Si consideramos únicamente los primeros 10 cm de los suelos y establecemos los niveles máximos permitidos para suelos agrícolas en 7 mg kg^{-1} (suelos con $\text{pH} < 7$) y en 10 mg kg^{-1} (suelos con $\text{pH} > 7$) (Baize, 1997; Godin, 1983), la contaminación superó dichos niveles en el 8.6% del total de superficie afectada por los lodos (Tabla 6.4.2), lo que supone un total de 220.5 ha, de las que 57.3 ha (2.2% de la superficie) superan los 10 mg kg^{-1} de cadmio total (mapa 6.4.1). En la zona afectada por las aguas ácidas (Entremuros) no se detectaron suelos con contenidos superiores a estos máximos. Si comparamos los distintos tipos de suelos, en el sector ácido (tipos 1 y 2) se superan los valores críticos en un 16.3% del total de su superficie, mientras que en el sector carbonatado sólo se superaron en el 7.6% de su superficie; destacando que, en los suelos carbonatados de textura arenosa (tipo 4) no se superaron en ningún caso los niveles máximos establecidos.

TIPOS	Hectáreas que superan el nivel máximo	% superficie total	% superficie de cada Tipo
1	75.0	2.9	25.0
2	24.3	1.0	7.5
3	61.7	2.4	10.3
4	0.0	0.0	0.0
5	59.5	2.3	12.6
Total	220.5	8.6	

Tabla 6.4.2 Superficie afectada en los primeros 10 cm por la contaminación en cadmio total.

Table 6.4.2 Surface exceeding the critical levels of total Cd in the upper 10 cm of the soil.

El análisis de correlaciones bivariadas entre las cantidades de cadmio total (CdT) y las propiedades de los suelos en los primeros 10 cm, realizado tanto en el conjunto de los mismos como en los ácidos y básicos por separado (Tabla 6.4.3), indica que, en la totalidad de los suelos, el CdT está positiva y significativamente relacionado con las formas amorfas de hierro y aluminio y con el azufre pirítico. Si analizamos los suelos agrupándolos en ácidos y básicos, en los ácidos el CdT está relacionado positiva y muy significativamente con el azufre pirítico y menos con el Fe_o ($p < 0.1$), mientras que en los básicos se relaciona positiva y muy significativamente con el Fe_o , Al_o y el azufre pirítico y negativamente con el pH.

	Cd total		
	Todos	Ácidos	Básicos
pH	-	-	-0.327**
Fe_o	0.361**	0.366(*)	0.381**
Al_o	0.307**	-	0.461**
Sp	0.731**	0.924**	0.681**

Tabla 6.4.3 Coeficientes de correlación entre el Cd total y algunas propiedades de los suelos (** $p < 0.01$; (*) $p < 0.1$).

*Table 6.4.3 Correlation coefficients between total Cd and some soil properties (** $p < 0.01$; (*) $p < 0.1$).*

Para cuantificar estas relaciones establecimos las correspondientes ecuaciones de regresión. Así, el CuT y el Sp están correlacionados lineal y significativamente según la ecuación:

$$\text{CdT (mg kg}^{-1}\text{)} = 1.53 + 0.08 \text{ Sp (g kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.4.1]$$

en la que se puede observar que el contenido en CdT de los suelos sin lodo alcanza un valor de 1.53 mg kg⁻¹, tres veces superior al valor medio de los suelos sin contaminar (0.5 mg kg⁻¹); lo que podría ser debido a la contaminación previa por las aguas del vertido (Simón *et al.*, 1999) y a la contaminación por las aguas ácidas procedentes de la oxidación de los lodos antes de su retirada, sin descartar que en estos suelos existiese ya una contaminación previa al vertido. Por otra parte, el contenido en cadmio del lodo, si consideramos que su concentración media en Sp es de 450 g kg⁻¹, sería de 0.036 g kg⁻¹, dentro del rango de los valores medidos (entre 0.03 y 0.04 g kg⁻¹).

Si establecemos las regresiones múltiples entre el CdT y las formas amorfas de hierro (Fe_o) y aluminio (Al_o) estadísticamente significativas, obtenemos las siguientes ecuaciones:

Todos los suelos

$$\text{CdT (mg kg}^{-1}\text{)} = 1.11 + 0.42 \text{ Fe}_o \text{ (g kg}^{-1}\text{)} + 1.37 \text{ Al}_o \text{ (g kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.01) \quad [6.4.2]$$

Suelos ácidos

$$\text{CdT (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.47 + 0.80 \text{ Fe}_o \text{ (g kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.1) \quad [6.4.3]$$

Suelos básicos

$$\text{CdT (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.85 + 0.22 \text{ Fe}_o \text{ (g kg}^{-1}\text{)} + 2.86 \text{ Al}_o \text{ (g kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.4.4]$$

que indican que el coeficiente de regresión del Al_o en los suelos básicos es 13 veces más elevado que el del Fe_o; mientras que el coeficiente de regresión del Fe_o en los suelos ácidos es 3.6 veces mayor que en los básicos.

En los suelos básicos, las concentraciones de CdT están relacionadas de forma inversa y significativa con el pH. En este caso se puede establecer que la acumulación de cadmio en el suelo desciende 1.25 mg kg⁻¹ por cada unidad que se incrementa el pH.

$$\text{CdT (mg kg}^{-1}\text{)} = 12.38 - 1.25 \text{ pH} \quad (\text{p}<0.01) \quad [6.4.5]$$

La distribución del CdT y Sp con la profundidad en los diferentes tipos de suelos (Fig. 6.4.1) pone de manifiesto un comportamiento muy similar al del cinc total (Fig. 6.3.1). Así, en los suelos ácidos (tipos 1 y 2) el % de CdT es ligeramente superior al % de Sp; mientras que en profundidad decrecen bruscamente. En los suelos básicos los porcentajes de cadmio en superficie son menores que los de Sp, mientras que se incrementan claramente respecto a estos últimos entre 10 y 50 cm, lo que indica un mayor lavado en profundidad. Este mayor lavado en los suelos básicos es muy similar al descrito en el caso del cobre y cinc, y como ya se comentó, podría estar relacionado con

la solubilidad de los elementos en diferentes condiciones de pH, así como con las condiciones climáticas. En los suelos ácidos, los contaminantes permanecen solubles en una mayor proporción y tenderían a concentrarse en superficie por efecto de la intensa ascensión capilar; mientras que en los suelos básicos, la acidificación facilitaría la penetración de los elementos en el suelo, pero su precipitación en profundidad a pH básicos impediría su ascensión por capilaridad y acumulación en superficie. En este sentido, en los suelos carbonatados de textura arenosa (tipo 4), por su menor capacidad tampón y su mayor tasa de infiltración, la contaminación en profundidad es mucho mayor, alcanzándose concentraciones de 8.1 mg kg^{-1} entre 10 - 30 cm y de 5.6 mg kg^{-1} entre 30 - 50 cm.

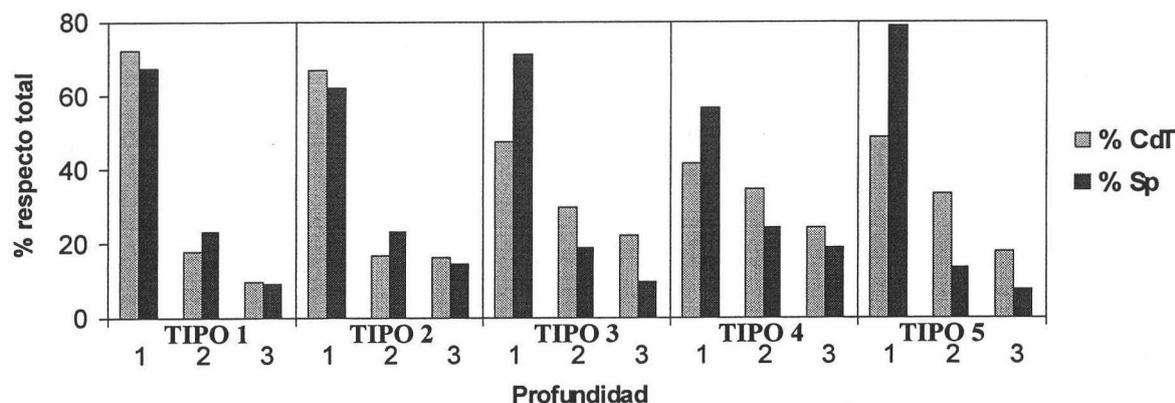


Figura 6.4.1 Porcentaje de cadmio total y azufre pirítico en los tipos de suelos a cada profundidad con respecto al total del suelo (1 = 0-10 cm, 2 = 10-30 cm, 3 = 30-50 cm).

Figure 6.4.1 Percentage of total cadmium and pyritic sulphur in soil types at each depth in relation to the total amount in soil (1 = 0-10 cm, 2 = 10-30 cm, 3 = 30-50 cm).

6.4.3 Formas de cadmio extraíbles

Las diferentes formas de cadmio, al igual que las de los otros elementos contaminantes, se extrajeron con agua (CdA), cloruro cálcico (CdCA), ácido acético (CdAC), oxálico-oxalato (CdOX) y EDTA (CdEDTA). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 6.4.4.

Si consideramos el total del suelo (primeros 50 cm), en los suelos ácidos de textura franca (tipo 1) aparecen los valores máximos para el CdA, el CdCA, mientras los menores valores se asocian a los suelos carbonatados (tipos 3, 4 y 5). Por otro lado, en los suelos arcillosos carbonatados (tipos 3 y 5) es donde las formas de CdAC y CdEDTA alcanzan las mayores concentraciones, dándose los valores mínimos en los suelos ácidos (tipos 1 y 2). El CdOX no presenta diferencias significativas en función del tipo de suelo, aunque los valores medios más altos tienden a darse en los suelos carbonatados.

En cuanto a las variaciones con la profundidad, en los suelos ácidos todas las formas tienden a incrementarse significativamente en superficie. En los suelos carbonatados de textura arcillosa (tipos 3 y 5), los dos extractantes que obtienen mayor cantidad de cadmio (EDTA y AC) se concentran claramente en superficie y sus diferencias son también significativas con la profundidad; mientras que los que extraen menores concentraciones (A, CA y OX), aunque sus valores medios pueden ser también mayores en superficie, no presentan diferencias significativas con la profundidad.

Destacan, por último, los suelos arenosos carbonatados (tipo 4) en los que ninguna de las formas presenta diferencias significativas con la profundidad.

TIPO	prof.	CdA	CdCA	CdAC	CdOX	CdEDTA
1	1	0.744	1.132	2.560	0.592	1.371
	2	0.113	0.231	0.592	0.112	0.243
	3	0.020	0.133	0.386	0.188	0.139
	Total	0.202	0.372	0.903	0.238	0.427
2	1	0.188	0.509	1.519	0.566	0.942
	2	0.020	0.177	0.451	0.293	0.289
	3	0.023	0.088	0.397	0.242	0.245
	Total	0.055	0.208	0.643	0.327	0.402
3	1	0.042	0.184	2.451	0.609	1.976
	2	0.035	0.059	1.425	0.353	1.119
	3	0.042	0.078	0.953	0.485	0.659
	Total	0.039	0.092	1.441	0.457	1.106
4	1	0.022	0.158	1.544	0.668	0.920
	2	0.026	0.085	1.164	0.467	0.976
	3	0.034	0.089	0.876	0.376	0.612
	Total	0.028	0.101	1.125	0.471	0.819
5	1	0.034	0.159	3.593	1.066	2.809
	2	0.008	0.096	2.253	0.395	1.839
	3	0.006	0.085	1.393	0.318	1.044
	Total	0.012	0.104	2.177	0.498	1.715

Tabla 6.4.4 Valores medios en mg kg^{-1} de las diferentes formas de cadmio extraídas.

Table 6.4.4 Mean values (mg kg^{-1}) of the different extracted forms of cadmium.

Para intentar explicar las variaciones de las diferentes formas de cadmio en los suelos, llevamos a cabo un análisis factorial de componentes principales con rotación ortogonal (normalización Varimax con Kaiser) con las propiedades de los suelos entre 0 y 10 cm, mostrándose en la Tabla 6.4.5 los resultados obtenidos para los suelos ácidos y básicos.

En los suelos ácidos la variabilidad se explica en un 84.9% por cuatro factores. El primer factor, con un 46.9% de la varianza explicada, indica que todas las formas de cadmio se agrupan de forma directa con el cadmio total y, por tanto, con la contaminación total (azufre pirítico). El segundo factor representa la oxidación del lodo, incluyendo los sulfatos y óxidos con signo positivo y el pH con signo negativo; en este factor se incluyen también el CdA y el CdCA. En el tercer factor se agrupan el CaCO_3 y los parámetros del suelo relacionados con el complejo de cambio, a excepción del carbono orgánico; mientras que en el cuarto factor se agrupan la CIC y el carbono orgánico.

En los suelos carbonatados se aprecia un comportamiento similar. La varianza se explica en un 71.4% y el primer factor agrupa todas las formas, salvo el CdOX, con el cadmio total y con la contaminación total (positivamente con el azufre pirítico y negativamente con el pH). El segundo factor incluye las propiedades relacionadas con el complejo de cambio. El tercer factor, a diferencia de los suelos ácidos, asocia con el mismo signo el CdOX con los sulfatos; mientras que el cuarto factor agrupa, con diferentes signos, al CaCO_3 con los óxidos.

	Factores (Suelos ácidos)				Factores (Suelos básicos)			
	1	2	3	4	1	2	3	4
CdT	0.940				0.886			
CdA	0.642	0.650			0.713			
CdCA	0.722	0.587			0.613			
CdAC	0.852				0.858			
CdOX	0.677						0.827	
CdEDTA	0.873				0.883			
pH		-0.807			-0.579			
CaCO ₃			0.852					0.669
arcilla			0.904			0.806		
CO				0.942		0.625		
CIC			0.718	0.619		0.867		
Óxidos		0.854						-0.783
SO ₄ ²⁻		0.824					0.690	
Sp	0.860				0.896			
Var. exp.	46.9%	20.4%	9.7%	7.9%	33.0%	18.8%	10.3%	9.3%

Tabla 6.4.5 Análisis factorial de componentes rotados para los dos grupos de suelos considerados.

Table 6.4.5 Factorial analysis of rotated components in the upper 10 cm of acid and basic soils.

Para intentar explicar estos comportamientos, procedimos a realizar análisis de regresión entre la cantidad de cadmio extraído con los distintos reactantes y las propiedades de los suelos en los primeros 10 cm.

Cadmio soluble en agua (CdA)

Tiene un comportamiento muy diferente en función del tipo de suelo considerado. En el análisis de correlación entre esta forma de cadmio y las propiedades de los primeros 10 cm de los suelos, obtuvimos los resultados de la Tabla 6.4.6.

Suelos ácidos		Suelos básicos	
	Cd A		Cd A
Cd total	0.579**	Cd total	0.399**
pH	-0.569**	pH	-0.472**
SO ₄ ²⁻	0.676**	SO ₄ ²⁻	-
Sp	0.725**	Sp	0.701**

Tabla 6.4.6 Principales coeficientes de correlación entre CdA y algunas de las propiedades de los suelos (** p < 0.001).

Table 6.4.6 Correlation coefficients between CdA and some soil properties (** p < 0.001).

Según la tabla anterior, el contenido en cadmio soluble en agua está relacionado, tanto en los suelos ácidos como en los básicos, con la contaminación total (CdT, Sp, y pH). En los suelos ácidos, además, con el grado de oxidación del lodo (sulfatos).

En los **suelos ácidos** la relación entre el CdA y el CdT dio la siguiente ecuación de regresión lineal:

$$\text{CdA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.166 \text{ CdT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.4.6]$$

que indica que el Cd soluble en agua es aproximadamente el 17% del Cd total del suelo.

Igualmente existe una relación lineal marcada entre esta forma de cadmio y el contenido en sulfatos solubles:

$$\text{CdA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.090 + 0.0001 \text{ SO}_4^{2-} \text{ (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.4.7]$$

que pone de relieve que el cadmio soluble en agua, en el proceso de oxidación de los lodos, se incrementa en unos 0.1 mg por cada gramo de sulfato formado.

Dado que la oxidación y formación de sulfatos disminuyen el pH del suelo, el cadmio soluble está inversamente relacionado con el pH, reduciéndose en 0.22 mg kg⁻¹ por cada unidad que se incrementa el pH.

$$\text{CdA (mg kg}^{-1}\text{)} = 1.60 - 0.22 \text{ pH} \quad (\text{p}<0.01) \quad [6.4.8]$$

En los **suelos básicos** existe también una relación lineal y significativa entre el CdA y el CdT:

$$\text{CdA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.010 \text{ CdT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.4.9]$$

que, si la comparamos con la ecuación [6.4.6], pone de relieve una clara disminución del Cd soluble en los suelos básicos con relación a los ácidos, aproximadamente 17 veces menos.

La relación con el pH en estos suelos es también lineal, pero con una pendiente mucho menor; lo que indica que la disminución del Cd soluble al aumentar el pH es mucho menos acusada en los suelos básicos que en los ácidos.

$$\text{CdA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.38 - 0.05 \text{ pH} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.4.10]$$

Cadmio extraíble con CaCl₂ (CdCA)

En los **suelos ácidos** se correlaciona, al igual que el CdA, con el cadmio total (CdT):

$$\text{CdCA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.270 \text{ CdT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.4.11]$$

indicando que el CaCl₂ extrae en torno al 27% del cadmio total presente en el suelo. Si comparamos esta ecuación con [6.4.6], se puede decir que más del 60% del CdCA es soluble en agua; sólo el resto se podría considerar como intercambiable.

La relación con los sulfatos también es significativa, obteniendo la siguiente recta de regresión lineal:

$$\text{CdCA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.339 + 0.0002 \text{ SO}_4^{2-} \text{ (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.01) \quad [6.4.12]$$

que confirma que al aumentar el contenido en sulfatos solubles (oxidación de los lodos) aumentan las cantidades de Cd en la solución y, por tanto, las cantidades adsorbidas por el complejo de cambio.

Por otro lado, existe una estrecha relación entre el CdCA y el CdA en los suelos ácidos que se traduce en la siguiente recta de regresión lineal:

$$\text{CdCA (mg kg}^{-1}\text{)} = 1.62 \text{ CdA (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.4.13]$$

Lógicamente, el CdCA también está relacionado inversamente con el pH, disminuyendo en 0.26 mg kg⁻¹ por cada unidad que se incrementa el pH:

$$\text{CdCA (mg kg}^{-1}\text{)} = 2.12 - 0.26 \text{ pH} \quad (\text{p}<0.05) \quad [6.4.14]$$

En los **suelos básicos** el cadmio cambiante sigue relacionándose significativamente con las cantidades de cadmio total (CdT) que hay en el suelo:

$$\text{CdCA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.051 \text{ CdT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.4.15]$$

pero, con respecto a los suelos ácidos [6.4.11], las cantidades de cadmio cambiante son una 5 veces menores. Si comparamos las ecuaciones [6.4.15] y [6.4.9], se puede decir que, aproximadamente, el 20% del CdCA es soluble en agua.

No existe una relación significativa entre el CdCA y la capacidad de intercambio de cationes (CIC) o los parámetros relacionados con ella (materia orgánica y arcilla). No obstante, si utilizamos los valores medios de los suelos a las tres profundidades (Tablas 6.1.1 y 6.4.4), en lugar de los primeros 10 cm, se obtiene la siguiente ecuación:

$$\text{CdCA (mg kg}^{-1}\text{)} = -0.08 + 0.30 \text{ CO (\%)} - 0.004 \text{ arcilla (\%)} \quad (\text{p}<0.01) \quad [6.4.16]$$

que indica que, entre los valores medios de los distintos tipos de suelos, sí se aprecia una relación significativa entre el CdCA y los parámetros del complejo de cambio. En esta relación, la adsorción de Cd se lleva a cabo fundamentalmente por la materia orgánica.

En los suelos ácidos, incluso considerando estos valores medios, no existen relaciones significativas entre el CdCA y el complejo de cambio; lo que podría ser debido a que, en estos medios, el CdCA está directamente relacionado con el CdA [6.4.13], independientemente de la CIC.

En los suelos básicos las formas cambiables siguen estando relacionadas con las solubles y con el pH, según las ecuaciones:

$$\text{CdCA (mg kg}^{-1}\text{)} = 5.52 \text{ CdA (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.3.17]$$

$$\text{CdCA (mg kg}^{-1}\text{)} = 1.23 - 0.14 \text{ pH} \quad (\text{p}<0.05) \quad [6.3.18]$$

indicando que también en estos medios, la cantidad de cadmio que se fija en el complejo de cambio está relacionada con el CdA y, en definitiva, con la contaminación total.

Cadmio extraíble con oxálico-oxalato (CdOX)

En todos los suelos está relacionado con la concentración total en cadmio, no existiendo diferencias significativas entre los suelos ácidos y básicos, por lo que podemos establecer la siguiente recta de regresión:

$$\text{CdOX (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.191 \text{ CdT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.4.19]$$

Esto nos pone de manifiesto que las formas extraídas con oxálico-oxalato suponen algo menos del 20% del cadmio total, menos que el extraído con CaCl_2 (27%).

Cadmio extraíble con EDTA (CdEDTA)

Considerando todos los suelos, sí presenta diferencias significativas en función del carácter ácido o básico de los mismos; estando relacionado en todos los casos con la contaminación total en cadmio. Las ecuaciones de regresión lineal fueron:

Suelos ácidos

$$\text{CdEDTA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.358 \text{ CdT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{r}^2 = 0.857; \text{p}<0.001) \quad [6.4.20]$$

Suelos básicos

$$\text{CdEDTA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.633 \text{ CdT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{r}^2 = 0.871; \text{p}<0.001) \quad [6.4.21]$$

que indican una mayor extracción de Cd con EDTA en los suelos básicos (1.8 veces más que en los ácidos).

También aparece una relación significativa con el pH en los suelos básicos:

$$\text{CdEDTA (mg kg}^{-1}\text{)} = 10.60 - 1.18 \text{ pH} \quad (\text{p}<0.01) \quad [6.4.22]$$

Cadmio extraíble con ácido acético (CdAC)

El ácido acético es el que extrae mayor cantidad de Cd. En el estudio estadístico se relaciona fundamentalmente con las concentraciones de cadmio total, apareciendo diferencias significativas entre los suelos básicos y ácidos. Las ecuaciones de regresión lineal indican que, al igual que el EDTA, el ácido acético extrae más cantidad en los suelos básicos que en los ácidos (1.3 veces más):

Suelos ácidos

$$\text{CdAC (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.610 \text{ CdT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{r}^2 = 0.869; \text{p}<0.001) \quad [6.4.23]$$

Suelos básicos

$$\text{CdAC (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.771 \text{ CdT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{r}^2 = 0.966; \text{p}<0.001) \quad [6.4.24]$$

Al igual que el EDTA, en los suelos ácidos se relaciona con el pH:

$$\text{CdAC (mg kg}^{-1}\text{)} = 8.68 - 0.84 \text{ pH} \quad (\text{p} < 0.05) \quad [6.4.25]$$

6.4.4 Evolución de la contaminación de Cd en el tiempo

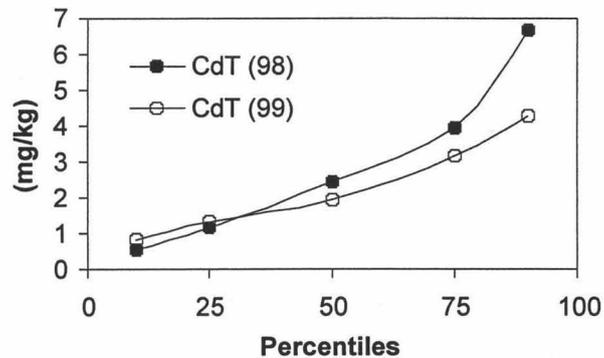
En este apartado comparamos la contaminación de Cd en los primeros 10 cm de los suelos muestreados inmediatamente después de la retirada de los lodos (año 1998), con los muestreados al año siguiente (1999), una vez llevadas a cabo labores de recuperación de los suelos afectados (fundamentalmente relimpieza de las áreas más contaminadas y encalado)

Cadmio total

El contenido medio en CdT de todos los suelos disminuyó ligeramente en 1999 (1.6 mg kg^{-1}) con relación a 1998 (1.8 mg kg^{-1}) y, aunque pequeñas, estas diferencias son significativas ($p = 0.01$). Si comparamos los percentiles del contenido en CdT en ambos muestreos (Fig. 6.4.2), se aprecia que en 1999 hay una disminución en el contenido en cadmio total que es más acusada en los suelos más contaminados ($\text{CdT} > 2 \text{ mg kg}^{-1}$), lo que habría que atribuir a las labores de relimpieza.

Figura 6.4.2 Percentiles de CdT en los primeros 10 cm de los suelos en los dos muestreos.

Figure 6.4.2 Percentiles of CdT in the upper 10 cm of the soils in both sampling periods.



Si representamos gráficamente los valores medios para cada tipo de suelo y para cada profundidad en los dos periodos muestreados (Fig. 6.4.3), se aprecian variaciones notables entre ellos.

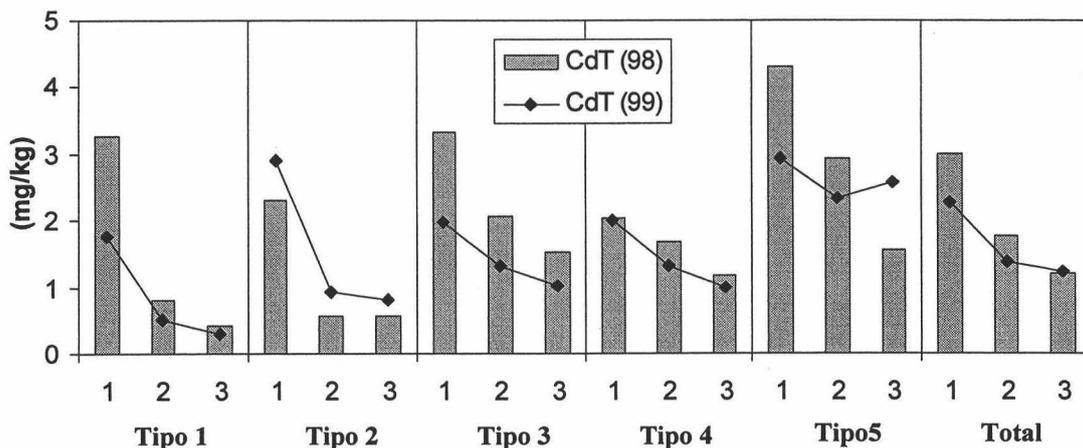


Figura 6.4.3 Contenidos medios de cadmio total en los tipos de suelos a las tres profundidades y en los dos periodos de muestreo (1 = 0-10 cm, 2 = 10-30 cm, 3 = 30-50 cm).

Figure 6.4.3 Mean values of total cadmium in the soil types at each depth and in both sampling periods (1 = 0-10 cm, 2 = 10-30 cm, 3 = 30-50 cm).

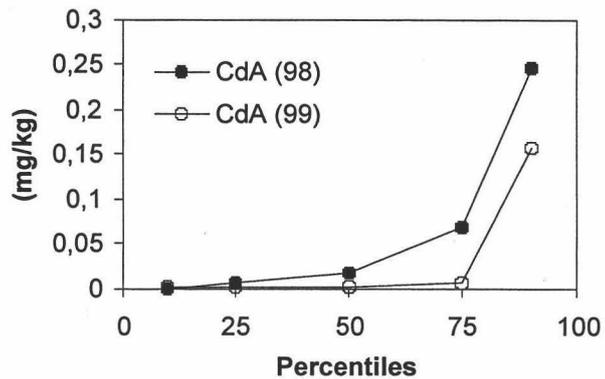
Así, en 1999 hay una disminución en el contenido en CdT, excepto en los suelos de tipo 2 en los que se incrementa en todas las profundidades, y en los de tipo 5 en los que se incrementa entre 30 y 50 cm. Este comportamiento es muy similar al descrito en los casos del cobre y del cinc, donde indicábamos que, en los suelos tipo 2, estas variaciones pueden deberse a que no se relimpiaron en 1999, unido al ascenso capilar de la fase líquida del suelo rica en cadmio. En el caso de los suelos tipo 5, se relacionaba con el elevado contenido en SO_4^{2-} y Cl^- que favorecen la solubilidad del cadmio y su infiltración en profundidad.

Cadmio soluble en agua (CdA)

En líneas generales, si comparamos los percentiles de CdA en los primeros 10 cm de todos los suelos y en ambos muestreos (Fig. 6.4.4), se aprecia un descenso significativo en todos los casos, aunque en los más contaminados se siguen alcanzando valores altos.

Figura 6.4.4 Percentiles del contenido en Cd soluble en agua en todos los suelos en ambas fechas.

Figure 6.4.4 Percentiles of water-soluble Cd in all soils in both periods.



Para apreciar la evolución del cadmio soluble en los diferentes tipos de suelos, realizamos esta misma comparación en cada uno de ellos (Fig. 6.4.5), apareciendo diferencias marcadas en función del carácter ácido o básico.

En líneas generales, en los suelos ácidos, las cantidades de cadmio soluble en 1999 son mucho mayores que en los básicos, ya que en estos últimos no se supera el valor de 0.01 mg kg^{-1} en ningún caso y en los primeros se sobrepasa en el 50% de las muestras; destacan los suelos ácidos de textura arenosa (tipo 2) en los que un 25% de ellos sigue presentando valores superiores a 1 mg kg^{-1} de cadmio soluble.

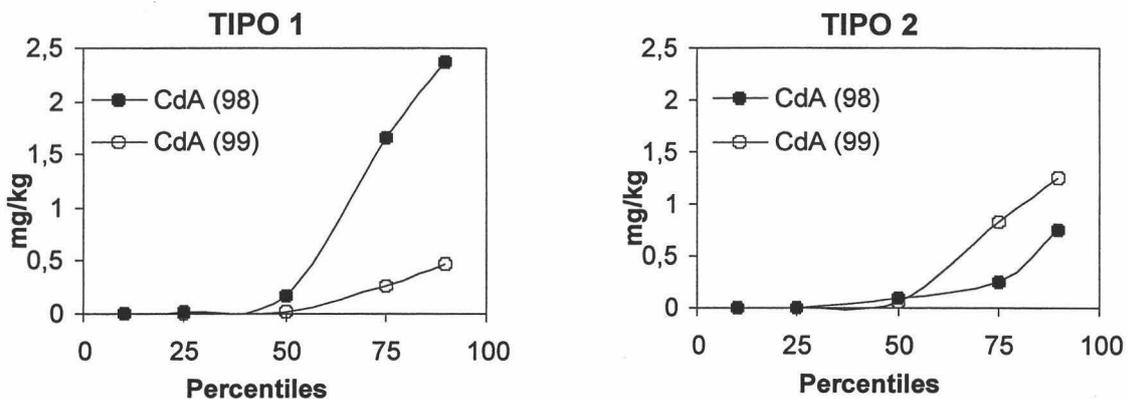


Figura 6.4.5 Percentiles de cadmio soluble en agua en los suelos ácidos en ambos muestreos.

Figure 6.4.5 Percentiles of water-soluble cadmium in acid soils in both periods.

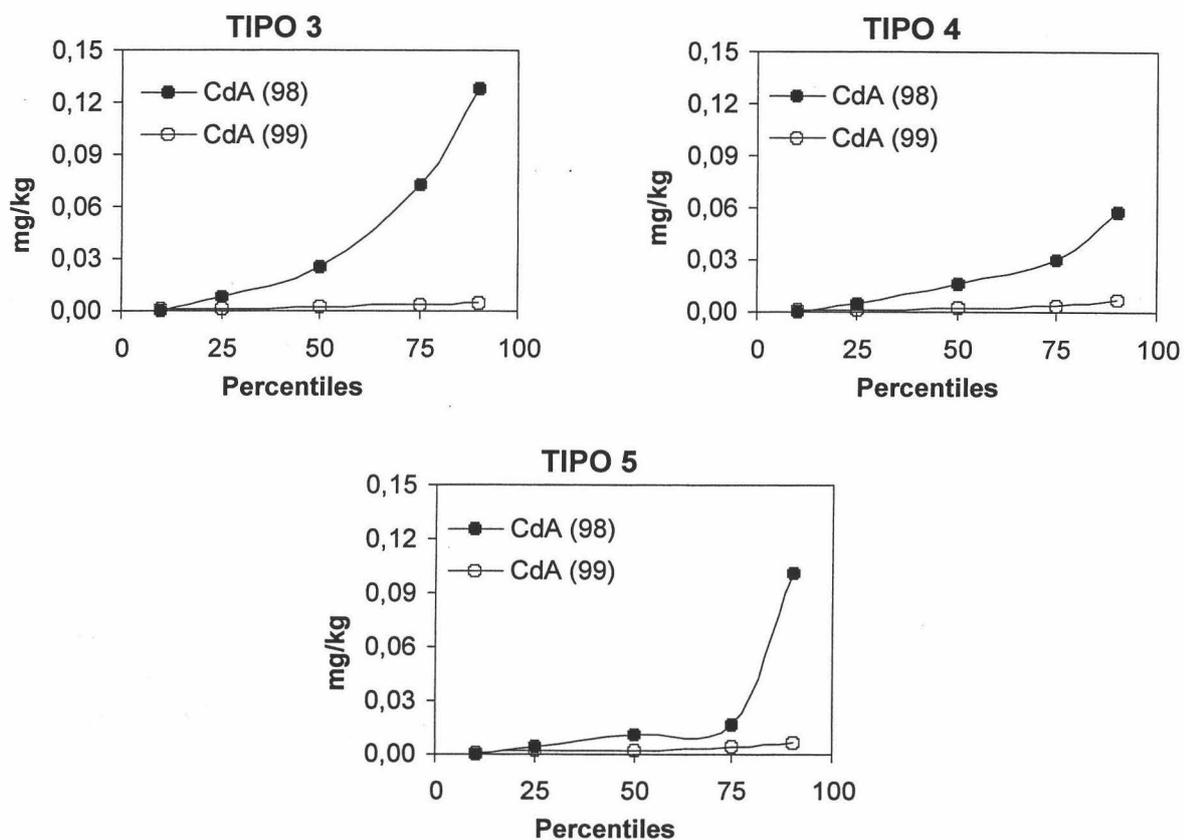


Figura 6.4.5 (continuación) Percentiles de cadmio soluble en agua en los suelos básicos en ambos muestreos.

Figure 6.4.5 (continuation) Percentiles of water-soluble cadmium in basic soils in both sampling periods.

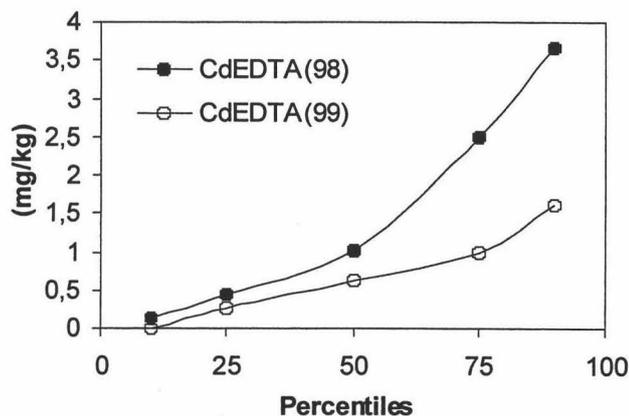
Por otra parte, en los suelos ácidos de tipo 1 hay un descenso muy acusado del CdA en aquellos que presentaban una alta concentración, mientras que en los de tipo 2 se produce un incremento respecto al año anterior. Estos hechos parecen indicar, como ya hemos comentado, que en los suelos ácidos no relimpiados (tipo 2), la oxidación del lodo que continúa en el suelo y la ascensión capilar de la solución ácida producida, provoca un incremento del cadmio soluble.

Cadmio extraíble con EDTA (CdEDTA)

El estudio en este año se realizó, al igual que en las formas solubles en agua, comparando los primeros 10 cm del suelo. Si observamos los percentiles obtenidos para todos los suelos (Fig. 6.4.6) se puede apreciar una clara disminución del CdEDTA en 1999 respecto a 1998.

Figura 6.4.6 Percentiles del contenido en cadmio extraíble con EDTA en todos los suelos en ambas fechas.

Figure 6.4.6 Percentiles of EDTA-extractable cadmium in all soils in both periods.



Si comparamos las cantidades de CdEDTA en función del tipo de suelo y en los dos muestreos considerados (Fig. 6.4.7), al igual que en el CdA, se pone de manifiesto un descenso generalizado en todos los casos a excepción de los suelos tipo 2. En estos suelos incluso se incrementa con respecto al año anterior, obteniéndose valores superiores a 1 mg kg^{-1} en el 50% de los suelos de este tipo.

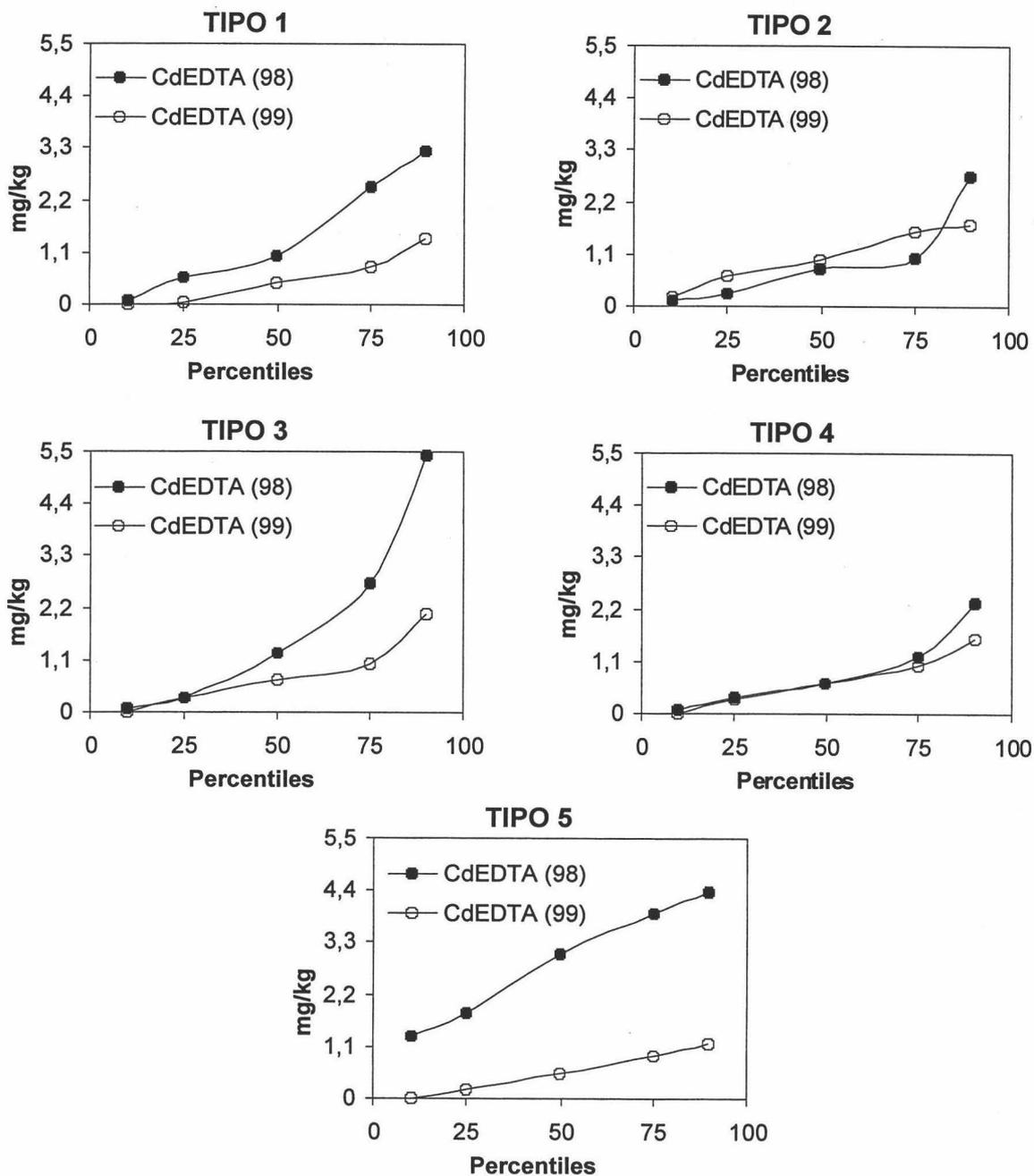


Figura 6.4.7 Percentiles del cadmio extraíble con EDTA en función del tipo de suelo en ambos muestreos.

Figure 6.4.7 Percentiles of EDTA-extractable cadmium in the soil types in both sampling periods.

En general, las cantidades de CdEDTA extraídas en 1999, con la excepción de los de tipo 2, son similares en todos los suelos (el valor del percentil 50 se sitúa entre 0.5 y 0.7 mg kg^{-1}); no apreciándose grandes diferencias de comportamiento en los suelos relimpiaados.

6.4.5 Relación de las formas de cadmio con las propiedades de los suelos en 1999

Para llevar a cabo una comparación con los resultados obtenidos en 1998, se establecieron relaciones entre las formas solubles y extraíbles con EDTA y las propiedades de los suelos.

Cadmio soluble en agua (CdA)

En los **suelos ácidos** se relaciona con los mismos parámetros con que lo hacía el año anterior, siendo las rectas de regresión:

$$\text{CdA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.109 \text{ CdT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.4.26]$$

$$\text{CdA (mg kg}^{-1}\text{)} = -0.128 + 0.0002 \text{ SO}_4^{2-} \text{ (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.4.27]$$

$$\text{CdA (mg kg}^{-1}\text{)} = 1.07 - 0.16 \text{ pH} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.4.28]$$

En general, las cantidades extraídas con respecto al cadmio total han descendido en casi un 35% con relación a 1998 [ecuación 6.4.6], mientras que la influencia de los sulfatos y del pH mantiene unos coeficientes de regresión parecidos a los de 1998 (ecuaciones [6.4.7] y [6.4.8]).

Por otro lado, existen relaciones muy significativas con los cationes presentes en la solución del suelo. Así, la recta de regresión entre el CdA y el calcio soluble (CaA), nos pone de manifiesto el efecto antagónico del Ca sobre el cadmio de la solución (Christensen, 1987), y donde, por cada gramo de calcio en solución desaparecen de la misma unos 2.4 mg de cadmio.

$$\text{CdA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.644 - 0.0024 \text{ CaA (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.4.29]$$

En los **suelos básicos** hay un claro cambio de comportamiento con respecto al año anterior. La relación entre el CdA y las cantidades totales de cadmio (CdT) ha desaparecido, siendo ahora el pH el principal factor que controla las cantidades solubles de cadmio:

$$\text{CdA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.47 - 0.06 \text{ pH} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.4.30]$$

con un coeficiente de regresión similar al de la ecuación [6.4.10], pudiendo establecer que las cantidades de cadmio soluble son despreciables cuando el pH es igual o superior a 7.8.

En este caso también aparece una relación significativa con los sulfatos solubles:

$$\text{CdA (mg kg}^{-1}\text{)} = -0.0197 + 0.00003 \text{ SO}_4^{2-} \text{ (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.01) \quad [6.4.31]$$

Cadmio extraíble con EDTA (CdEDTA)

Al igual que ocurría en 1998, tanto en los suelos ácidos como en los básicos, esta forma de cadmio se relaciona linealmente con el CdT; sin embargo, en 1999 no aparecen diferencias significativas entre ambos tipos de suelos:

$$\text{CdEDTA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.307 \text{ CdT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (p < 0.001) \quad [6.4.32]$$

Si comparamos estas ecuaciones con la [6.4.20] y [6.4.21], se aprecia un descenso claro del CdEDTA en 1999 con relación al CdT, mucho más acusado en los suelos básicos (disminución del 51%) que en los ácidos (descenso del 14%). La relación con el pH en los suelos básicos desaparece en 1999.

6.4.6 Superficie que supera los niveles críticos en CdT y CdA

Los niveles críticos se establecieron en 7 mg kg⁻¹ (suelos de pH<7) y 10 mg kg⁻¹ (suelos de pH>7) para el CdT (Baize, 1997; Godin, 1983), y en 0.03 mg kg⁻¹ para el CdA (Ewers, 1991). En 1999, los niveles críticos de CdT en los primeros 10 cm de los suelos se superaron en el 1.1% del total de superficie afectada por los lodos, lo que supone un descenso del 87% con respecto al año anterior (8.6%); mientras que los niveles críticos para el CdA se superan en el 12.6% del total de la superficie que, con respecto a 1998 (35.7%) supone una disminución de casi el 65% (Mapas 6.4.1 y 6.4.2).

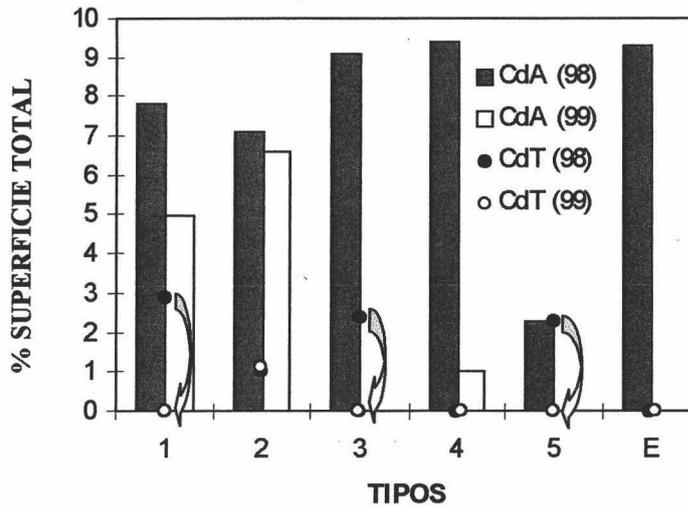


Figura 6.4.8 Superficie que supera los niveles críticos considerados para el CdA y el CdT en todos los suelos y en los dos períodos de muestreo (E: Entremuros).

Figure 6.4.8 Surface exceeding the critical levels of CdA and CdT in all soils and in both sampling periods (E: Entremuros).

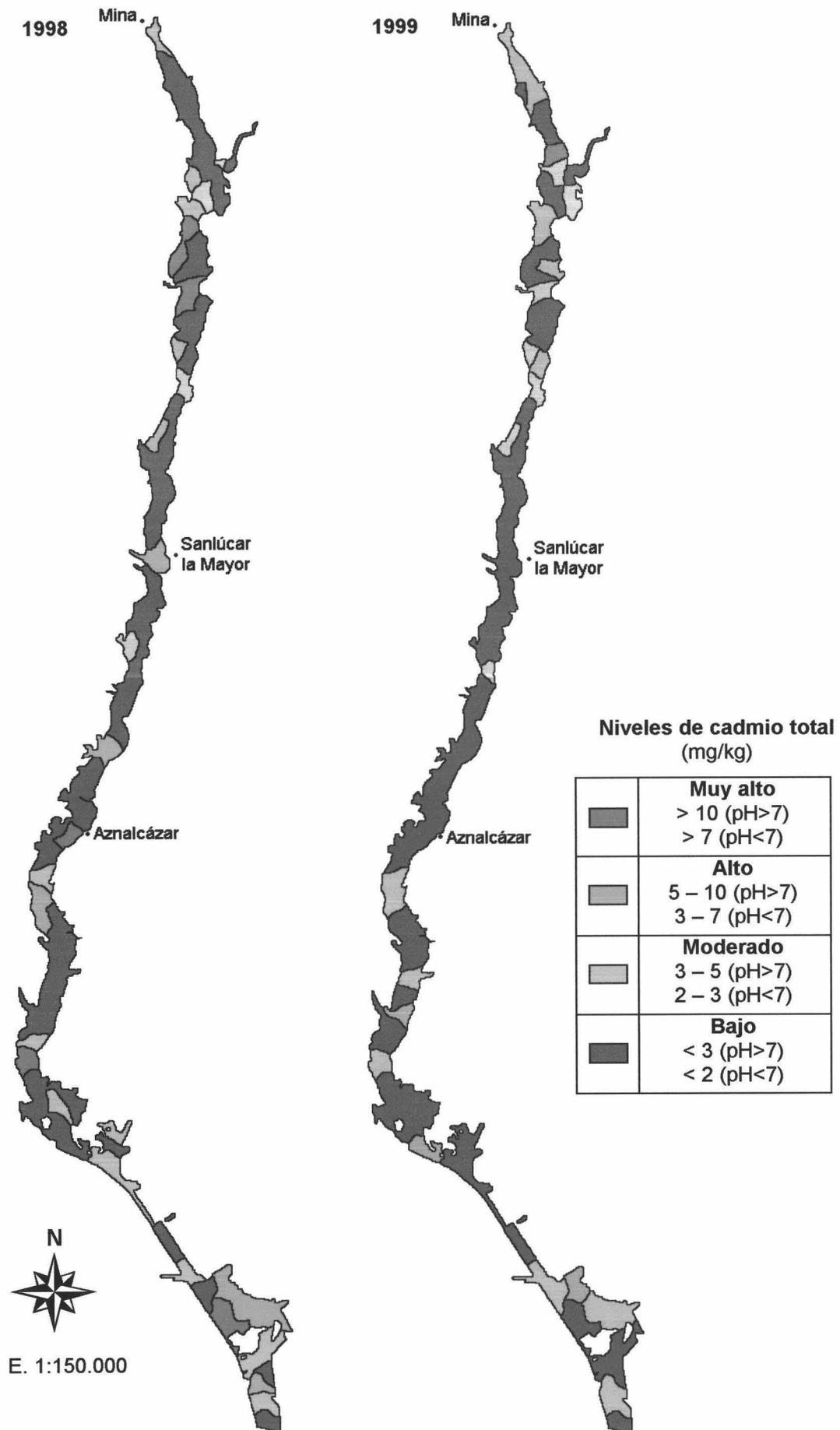
Si hacemos un análisis pormenorizado en función del tipo de suelo (Fig. 6.4.8), se aprecia que, en 1999, ya no se supera el nivel máximo de CdT en ningún punto de las superficies ocupadas por los suelos de tipo 1, 3, 4 y 5, ni tampoco en Entremuros (E); mientras que en los no relimpiados (tipo 2) la superficie que supera dichos niveles se incrementa ligeramente, seguramente por el efecto de la oxidación del lodo y ascensión capilar de la solución ácida. Con respecto al CdA, la disminución no es tan acusada, especialmente en los suelos ácidos en los que la superficie que supera los niveles

máximos sólo desciende ligeramente (algo más en los suelos de tipo 1) y sigue representando en torno al 12% de la superficie total afectada por el vertido (5% en los suelos de tipo 1 y casi 7% en los de tipo 2). Por el contrario, la disminución de la solubilidad del Cd en los suelos básicos hace que en 1999 ya no se superen en ellos la cantidad máxima de CdA, excepto en los suelos de tipo 4 de textura arenosa y con menos capacidad de fijación de este elemento en los que aún se supera en una superficie equivalente al 1% del total del área afectada.

6.4.7 Conclusiones

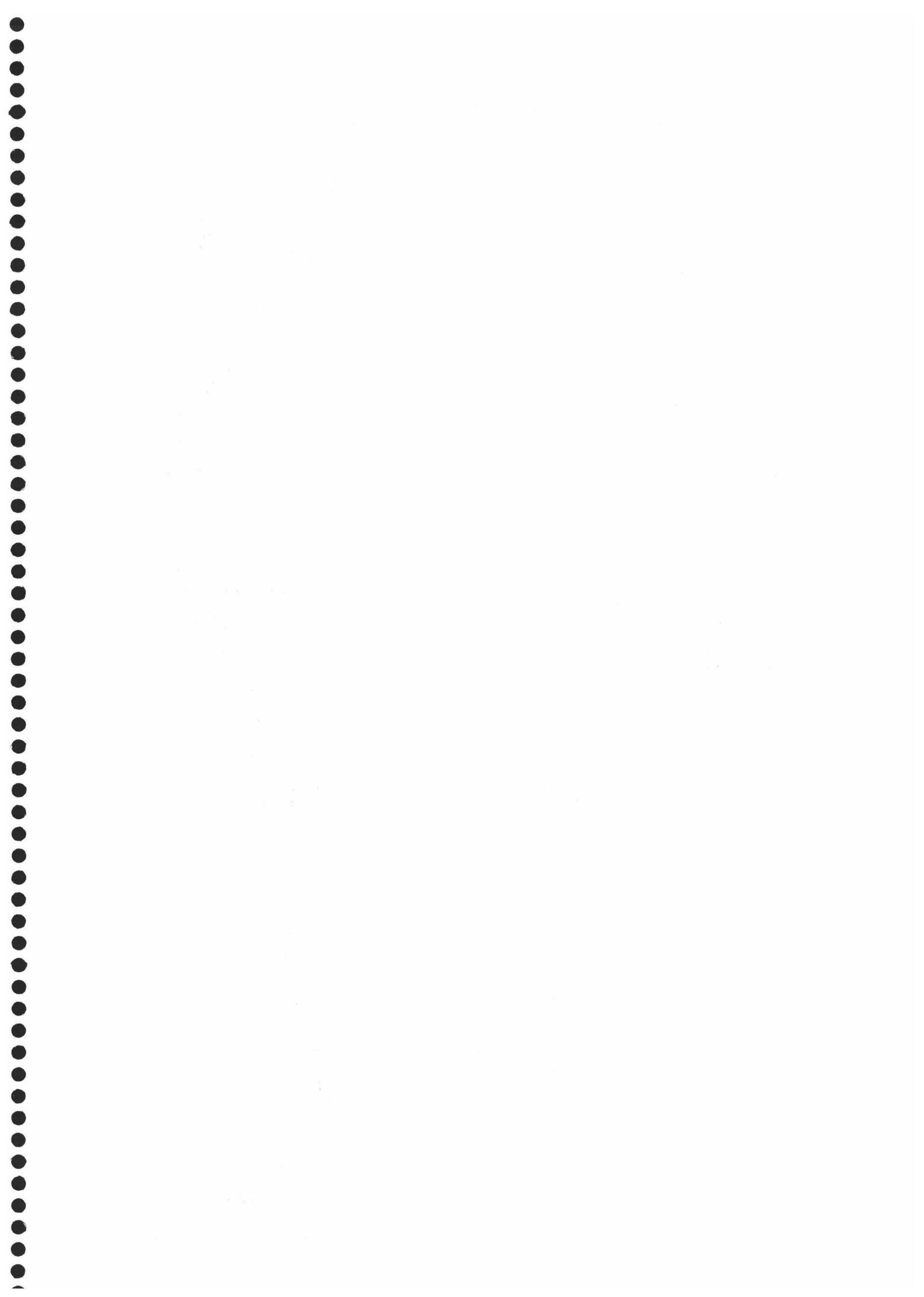
1. En todos los suelos afectados por el vertido, el cadmio total (CdT) se incrementó considerablemente con relación a los suelos no afectados, superando los niveles máximos permitidos en algo más del 8% del total del área afectada. En los suelos ácidos esta contaminación se concentra en superficie, mientras que en los básicos tiende a distribuirse en profundidad.
 - *In all polluted soils affected by the toxic spill, total cadmium (CdT) increased markedly in relation to unaffected soils, surpassing the maximum permitted levels in somewhat more than 8% of the total affected area. In the acidic soils this pollution concentrated in the first 10 cm, while in basic soils the pollution was distributed throughout the first 50 cm.*
2. Los óxidos amorfos de aluminio (Al_0) e hierro (Fe_0) se relacionan significativamente con el CdT. El coeficiente de regresión del Al_0 en los suelos básicos es 13 veces más elevado que el del Fe_0 ; y el coeficiente de regresión del Fe_0 en los suelos ácidos es casi 4 veces mayor que en los básicos.
 - *Total cadmium was significantly and directly related to amorphous oxides of aluminium (Al_0) and iron (Fe_0). The regression coefficient of Al_0 was 13-fold higher than Fe_0 ; and the regression coefficient of Fe_0 in the acidic soils was almost 4-fold higher than in basic soils*
3. En todos los suelos, el cadmio soluble en agua (CdA) y el extraíble con $CaCl_2$ (CdCA) están significativa y linealmente relacionados con la cantidad de cadmio total (CdT), aunque las cantidades extraídas son claramente superiores en los suelos ácidos. Por otra parte, en todos los suelos, ambas formas disminuyen al aumentar el pH, al mismo tiempo que están directamente relacionadas entre sí. En el caso del CdCA, en los suelos ácidos, no hay relación con la capacidad de intercambio catiónico (CIC), mientras que en los básicos, aumenta linealmente al incrementarse los parámetros relacionados con ella, fundamentalmente con la materia orgánica.
 - *In all soils, Cd extracted with $CaCl_2$ (CdCA) and water (CdA) were significantly and directly related to the total cadmium (CdT), although in acidic soils values proved significantly highest. In addition, CdA and CdCA diminished as pH values rose, at the same time as these two forms were directly related to each other. In acidic soils, there was no relationship between CdCA and the cation-exchange-capacity (CEC), while, under basic conditions, CdCA increased with its related parameters, mainly organic matter.*

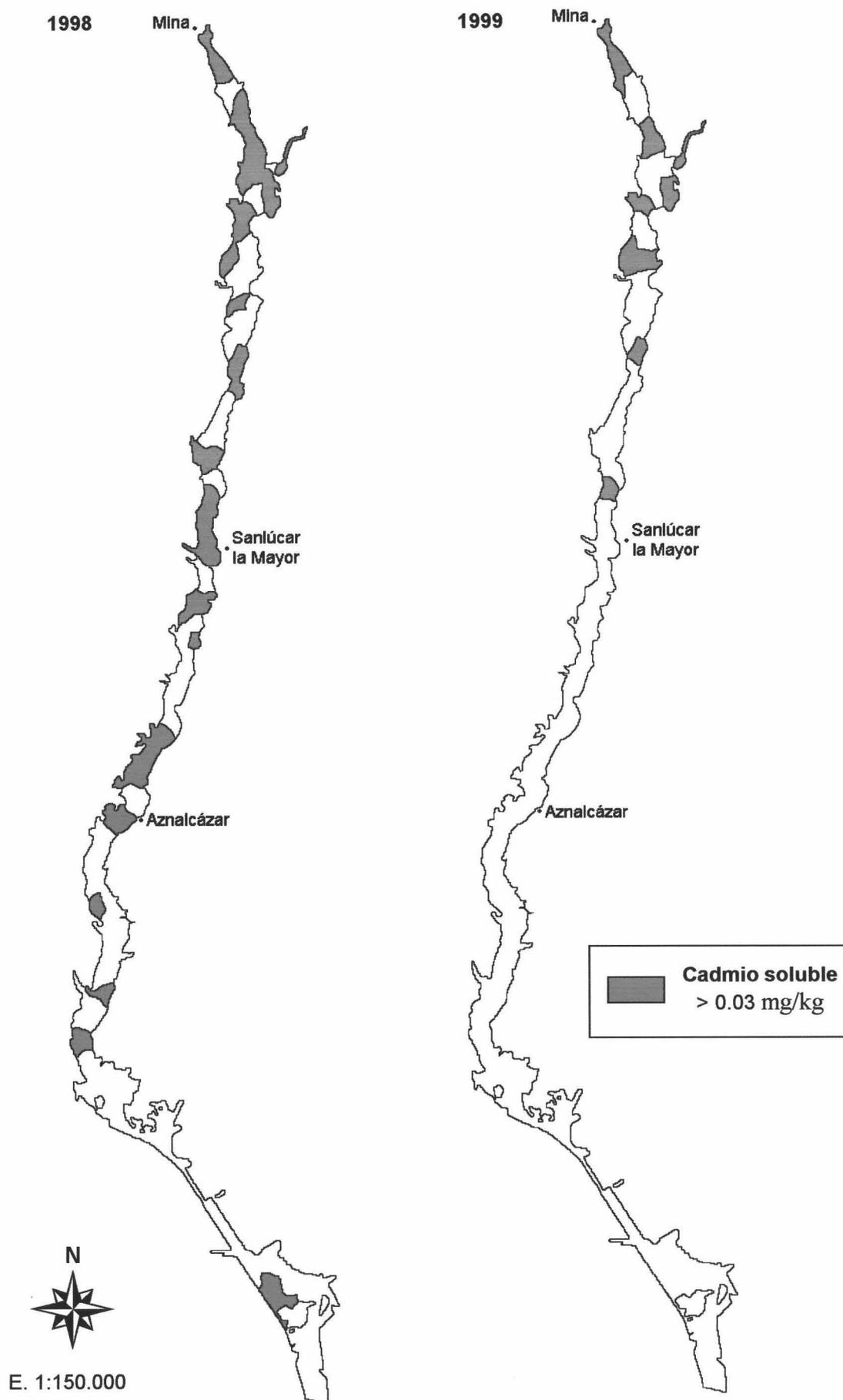
4. Las cantidades de cadmio extraídas con ácido acético (CdAC), oxálico-oxalato (CdOX) y EDTA (CdEDTA), están relacionadas únicamente con el cadmio total; existiendo diferencias significativas entre los suelos ácidos y básicos en el caso del CdAC y CdEDTA. Las formas extraídas con oxálico-oxalato extraen, tanto en suelos ácidos como en básicos, cantidades muy pequeñas y próximas a las solubles en agua o a las fácilmente cambiables. El ácido acético extrae cantidades muy elevadas de cadmio, llegando a superar el 75% del cadmio total en los suelos básicos.
 - *Cadmium extracted by acetic-acid (CdAC), oxalic-oxalate (CdOX) and EDTA (CdEDTA), were related only to total cadmium. Significant differences between acidic and basic soils appeared in the case of CdAC as well as CdEDTA. The amount of CdOX was low in all soils, and similar to CdA and CdCA. Acetic acid extracted slightly the highest amounts, exceeding the 75% of total cadmium in basic soils.*
5. Las labores de relimpieza llevadas a cabo en 1999, redujeron considerablemente el contenido en CdT de las zonas más contaminadas, superándose los valores críticos únicamente en algo más del 1% del área afectada por los lodos. Así mismo, también se redujo la forma soluble en agua (CdA). No obstante, en el sector ácido no relimpiado, la ascensión capilar de la solución del suelo dio lugar a un aumento del CdA y del CdT en los primeros 30 cm del suelo; incrementado así su nivel de contaminación.
 - *The second cleanup effort during 1999 reduced the CdT content in the most polluted areas, exceeding the critical levels only in the 1% of the total area affected by the tailings. Therefore, water-soluble cadmium (CdA) also decreased. Nevertheless, in the sector that remained uncleaned (type 2), capillary action of the soil solution augmented CdA and CdT in the upper 30 cm of the soil.*
6. Con el tiempo, el cadmio soluble y el extraído con EDTA se reducen considerablemente en relación al CdT en todos los suelos, lo que implica el paso a formas menos asimilables.
 - *Water-soluble and EDTA-extracted cadmium are substantially declined in all soils over time in relation to CdT, resulting in less available forms.*



Mapa 6.4.1 Distribución del cadmio total en los primeros 10 cm en ambas épocas de muestreo.

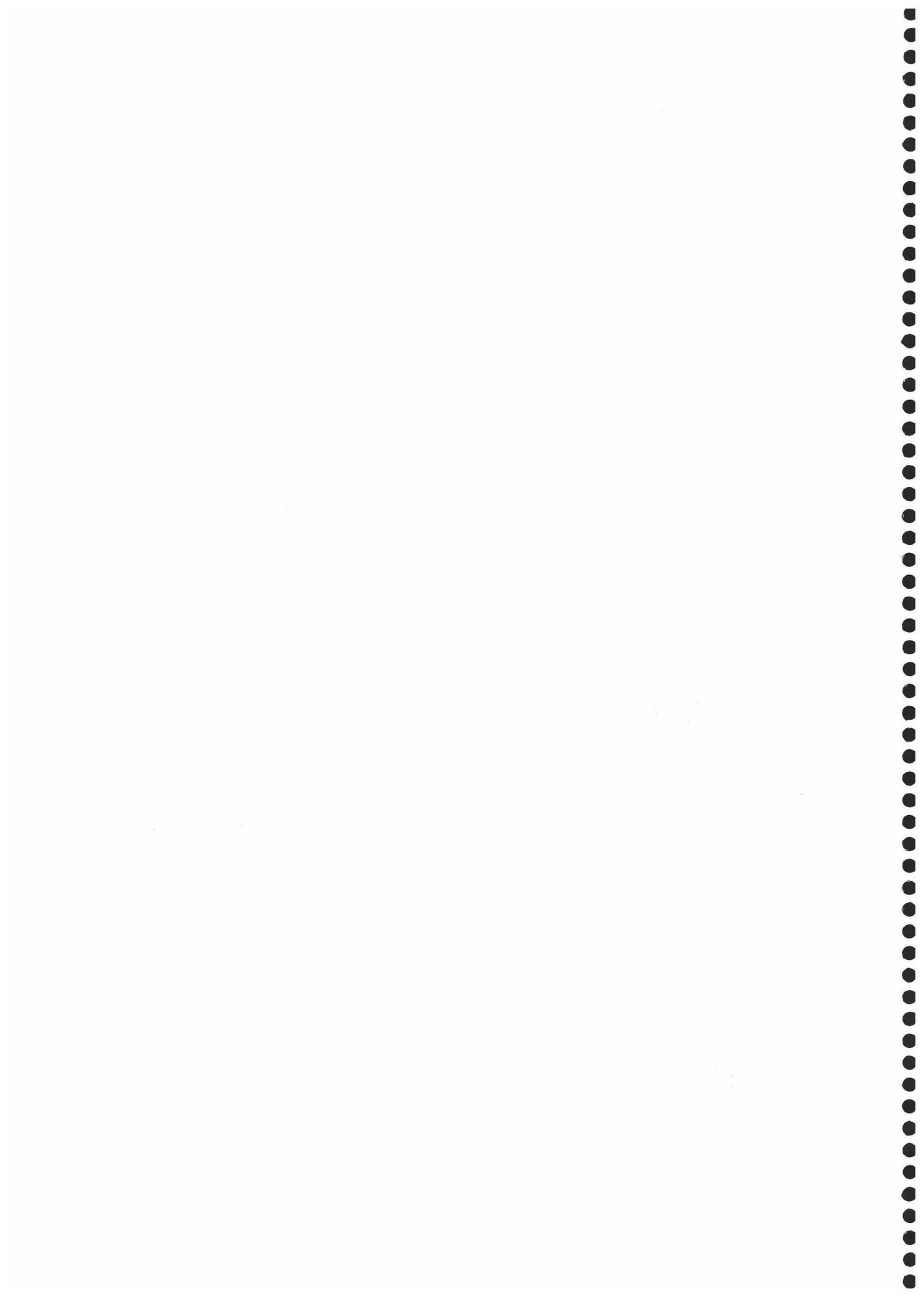
Map 6.4.1 Total cadmium distribution in the upper 10 cm in both sampling periods.





Mapa 6.4.2 Superficie de los suelos (0-10 cm) con valores de CdA > 0.03 mg kg⁻¹ en ambos muestreos.

Map 6.4.2 Area of the soils (0-10 cm) with values of CdA > 0.03 mg kg⁻¹ in both sampling periods.



6.5 ARSÉNICO Y SUS FORMAS

6.5.1 Introducción

El arsénico pertenece al grupo VA de la tabla periódica de los elementos, presenta dos estados de oxidación estables As(III) y As(V), siendo un elemento muy conocido por la toxicidad de muchos de sus compuestos. En medios naturales aparecen las formas As^{5+} y As^{3+} , siendo esta última la más tóxica. Tiene un peso atómico de 74.9 y una densidad de 5.72 g cm^{-3} . Suele ser considerado como un metaloide, aunque por su comportamiento en suelos podemos considerarlo como un no-metal. Presenta una cierta similitud con el fósforo, ya que ambos pueden formar oxianiones (arseniatos y fosfatos), aunque estos últimos son considerados mucho más estables que los primeros (O'Neill, 1995). Presenta una gran afinidad por el azufre, por lo que se asocia fácilmente a los sulfuros, siendo la arsenopirita (FeAsS) uno de sus minerales más frecuentes, también son muy comunes el realgar (As_4S_4) y el oropimente (As_2S_3)

No es esencial para las plantas y sí para los animales, teniendo el hombre unos requerimientos diarios de 12 a 25 mg de arsénico. Niveles de 5 a 50 mg de ingesta diaria se consideran tóxicos para el hombre y 2 mg kg^{-1} en peso seco son considerados generalmente tóxicos para las plantas (Pais y Benton, 1997).

Su presencia en la corteza terrestre es variable según el tipo de roca. Para las ígneas y sedimentarias los valores medios se sitúan en los 2 mg kg^{-1} , mientras que las metamórficas arcillosas contienen entre 10 y 15 mg kg^{-1} de arsénico (O'Neill, 1995). En suelos no contaminados se obtienen valores medios de 10 mg kg^{-1} (Berrow y Reaves, 1984) o menores. Con frecuencia alcanzan concentraciones superiores en muchas áreas debido a la influencia antropogénica como: uso en pesticidas y herbicidas, fundición de cobre y minería.

El comportamiento del arsénico en suelos está influenciado por numerosos factores. La actividad microbiana produce cambios en el estado de oxidación y compuestos volátiles de arsénico mediante metilación, siendo este último uno de los procesos responsables de las pérdidas de este elemento en los horizontes superficiales (Dudas, 1987). No obstante, estas reacciones dependen tanto del tipo de microorganismo como de los compuestos de arsénico presentes (N.R.C.C., 1978).

Su movilidad en suelos es baja y en condiciones reductoras disminuye la concentración de arsénico disuelto. En general se acepta que la disponibilidad de arsénico en suelos se afecta por cambios en el pH y Eh, produciéndose un aumento de su toxicidad en condiciones ácidas, fundamentalmente a pH inferiores a 5, ya que los compuestos con los óxidos de hierro y aluminio son más solubles (O'Neill, 1995). En general, su movilidad depende directamente de la cantidad total de As e inversamente del tiempo y del contenido en Fe y Al; al tiempo que, en medios oxidantes, se limita fuertemente su biodisponibilidad (Kabata-Pendias y Pendias, 2001)

Los principales parámetros que afectan a la movilidad de este elemento son los óxidos hidratados de hierro y aluminio, la arcilla y la materia orgánica. En este sentido, Elkhatib *et al.* (1984) encontraron diferencias en la sorción de arsénico en algunos suelos asociadas a las propiedades anteriores, y Woolson (1983) establece que la toxicidad del arsénico se puede reducir en suelos por la adición de compuestos de

aluminio, hierro, cinc, azufre, cal y materia orgánica. Al mismo tiempo que se ha constatado el descenso de los efectos tóxicos del As tras el tratamiento con Zn (Shkolnik, 1974). Por último, se destaca el papel de los hidróxidos de Al en la superficie externa de minerales micáceos como un componente especialmente importante en la retención de arsénico (Huang, 1975), así como la adsorción por la goethita en determinados suelos (Norris, 1975).

6.5.2 Contenido total en arsénico (AsT)

En los suelos no contaminados próximos al área afectada, el contenido medio en arsénico es de 18.1 mg kg⁻¹, con un mínimo de 11.5 y un máximo de 31.5 mg kg⁻¹ (Simón *et al.*, 1999); mientras que la contaminación elevó la concentración media en los 50 primeros centímetros de los suelos hasta 75.7 mg kg⁻¹. En el horizonte superficial (0-10 cm) la media sube a 157.3 mg kg⁻¹, oscilando entre los 15.4 y 1226.8 mg kg⁻¹. En la tabla 6.5.1 se muestran las cantidades medias de arsénico total para los 5 tipos de suelos y a las 3 profundidades consideradas.

TIPOS	Profund.	As (mg kg ⁻¹)	Desv. Típ.	sig.
1	1	256.38	237.95	0.002
	2	74.44	78.93	
	3	43.39	29.88	
	Total	98.41	170.62	
2	1	180.74	187.87	0.031
	2	58.26	47.94	
	3	58.77	63.47	
	Total	82.96	124.90	
3	1	209.46	292.36	0.015
	2	75.05	120.17	
	3	52.15	31.08	
	Total	92.77	193.48	
4	1	90.12	90.72	0.039
	2	63.15	52.46	
	3	45.51	36.03	
	Total	61.49	66.08	
5	1	114.86	208.05	0.090
	2	40.84	28.10	
	3	29.58	17.38	
	Total	51.14	126.36	
Total	1	157.33	211.04	< 0.001
	2	63.43	73.85	
	3	47.18	39.93	
	Total	75.71	139.44	

Tabla 6.5.1 Valores medios de arsénico total por tipos de suelos y profundidad (sig.: grado de significación de las variaciones en profundidad).

Table 6.5.1 Mean values of total arsenic in relation to the soil type and depth (sig.: degree of significance of the variations with the depth).

En el total del suelo (50 cm), son los suelos ácidos de textura franca (tipo 1) los que presentan la mayor contaminación en arsénico total (AsT), con valores medios cercanos a 100 mg kg⁻¹, mientras que los menos afectados son los suelos arcillosos del

final de la cuenca (tipo 5), seguidos de los arenosos carbonatados (tipo 4). En cualquier caso, estas diferencias no son significativas ($p = 0.08$).

Con respecto a la distribución en profundidad, tiende a concentrarse en superficie y decrece más o menos bruscamente con la profundidad, siendo estas diferencias significativas. La concentración media de la capa superficial (0-10 cm) de los suelos tipo 1, los más contaminados, presenta unos valores superiores a 250 mg kg^{-1} que decrecen bruscamente en profundidad. En los suelos tipo 2 y 3, los valores de la capa superficial están entre 180 y 210 mg kg^{-1} , mientras que los suelos menos contaminados (suelos tipo 4 y 5) presentan unos valores medios superficiales en torno a 100 mg kg^{-1} , que también decrecen claramente en profundidad.

Si consideramos únicamente los primeros 10 cm del suelo y establecemos los niveles máximos permitidos para suelos agrícolas en 50 mg kg^{-1} para todos los tipos de suelos (Sheppard *et al.*, 1992; NMHPPE, 1994), la contaminación superó dichos niveles en el 82.4% del total de superficie afectada por los lodos (Tabla 6.5.2), lo que supone un total de 2124.4 ha (mapa 6.5.1), de las que 1360.1 ha (52.8%) superan los límites de 100 mg kg^{-1} . Si comparamos las diferentes tipologías de suelos, en la zona ácida (tipos 1 y 2) se superan los valores críticos en un 96.5% del total de su superficie, mientras que en la zona carbonatada en el 76.8% de su superficie.

TIPOS	Hectáreas que superan el nivel máximo	% superficie total	% superficie de cada Tipo
1	298.8	11.6	100
2	302.5	11.7	92.9
3	495.3	19.2	82.8
4	711.0	27.6	80.5
5	316.8	12.3	67.2
Total	2124.4	82.4	

Tabla 6.5.2 Superficie que supera los niveles máximos de As total en los primeros 10 cm del suelo.

Table 6.5.2 Surface exceeding the critical levels of total As in the upper 10 cm of the soil.

El análisis de correlaciones bivariadas entre las cantidades de arsénico total (AsT) y las propiedades de los primeros 10 cm de los suelos, realizado tanto en el conjunto de los mismos como en los ácidos y básicos por separado (Tabla 6.5.3), pone de manifiesto que, en la totalidad de los suelos y en los suelos básicos, el AsT está positiva y significativamente relacionado con las formas amorfas de hierro (Fe_0) y con el azufre pirítico (Sp), y negativamente con el pH; mientras que en los ácidos está únicamente relacionado positiva y significativamente con el Sp y con el Fe_0 . No hay relaciones significativas con las formas amorfas de aluminio (Al_0).

	As total		
	Todos	Ácidos	Básicos
pH	-0.386**	-	-0.596**
Fe_0	0.354**	0.516*	0.287*
Al_0	-	-	-
Sp	0.976**	0.972**	0.980**

Tabla 6.5.3 Coeficientes de correlación entre el As total y algunas propiedades de los suelos (** $p < 0.01$; * $p < 0.05$).

*Table 6.5.3 Correlation coefficients between total As and some soil properties (** $p < 0.01$; * $p < 0.05$).*

Con respecto a la contaminación total en todos los suelos (0-10 cm), la regresión lineal entre ésta, expresada por la cantidad de azufre pirítico (Sp), y el AsT fue:

$$\text{AsT (mg kg}^{-1}\text{)} = 20.03 + 8.10 \text{ Sp (g kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.5.1]$$

de la que se deduce que el contenido en AsT de los suelos sin lodo es similar al valor medio de los suelos sin contaminar (18.1 mg kg⁻¹). Esto nos puede indicar que la principal vía de contaminación de este elemento fue la fase sólida (lodo), mientras que tanto la entrada por las aguas del vertido (Simón *et al.*, 1999) como por la oxidación del lodo fueron minoritarias. Así mismo, el contenido en arsénico del lodo, si consideramos que su concentración media de Sp es de 450 g kg⁻¹, sería de 3.6 g kg⁻¹, dentro del rango de los valores medidos (entre 2.1 y 4.1 g kg⁻¹).

Si establecemos las regresiones múltiples entre el AsT y las formas amorfas de hierro (Fe_o), obtenemos las siguientes ecuaciones:

Suelos ácidos

$$\text{AsT (mg kg}^{-1}\text{)} = -37.39 + 84.35 \text{ Fe}_o \text{ (g kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.05) \quad [6.5.2]$$

Suelos básicos

$$\text{AsT (mg kg}^{-1}\text{)} = 35.73 + 38.78 \text{ Fe}_o \text{ (g kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.05) \quad [6.5.3]$$

en las que el coeficiente de regresión del Fe_o en los suelos ácidos supera en más de 2 veces al de los suelos básicos.

Dado que, en los suelos básicos, la contaminación total está inversamente relacionada con el pH, el contenido en AsT de estos suelos también está inversa y significativamente relacionado con este parámetro:

$$\text{AsT (mg kg}^{-1}\text{)} = 1814.84 - 224.51 \text{ pH} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.5.4]$$

indicando que en los primeros 10 cm de los suelos básicos el AsT disminuye aproximadamente en 225 mg kg⁻¹ por cada unidad que se incrementa el pH; de modo que cuando el suelo alcanza un pH = 8, el contenido en As está dentro del rango de los suelos no contaminados

La distribución del AsT y Sp con la profundidad en los distintos tipos de suelos (Fig. 6.5.1) pone de relieve que, en los primeros 10 cm de los suelos ácidos (tipos 1 y 2), el % de AsT es ligeramente superior al % de Sp, inferior entre 10-30 cm y de nuevo vuelve a ser superior entre 30-50 cm; comportamiento que indica un cierto lavado de As en profundidad, al tiempo que un ascenso capilar desde los 10-30 cm hasta la superficie. En los suelos básicos, el lavado en profundidad es más acusado, siendo el AsT menor que el %Sp en los primeros 10 cm y superior entre 10-50 cm, especialmente en los suelos de tipo 5.

Para explicar este mayor lavado del As en los suelos básicos tenemos que recurrir, al igual que en el caso de los otros elementos contaminantes, tanto a las propiedades de los suelos como al clima. En los suelos ácidos (pH<5), una elevada

proporción de los distintos elementos contaminantes permanece soluble en la fase líquida, de ahí que durante un evento lluvioso se infiltren fácilmente en el suelo y en el período seco ascienden por capilaridad hasta la superficie (especialmente desde los 10-30 cm). Dado que en nuestra región la evapotranspiración potencial (ETP) es mucho mayor que la precipitación (P), la ascensión capilar es muy intensa (se ha constatado la formación de costras superficiales), en consecuencia, disminuye la efectividad del lavado y el As tiende a acumularse en superficie.

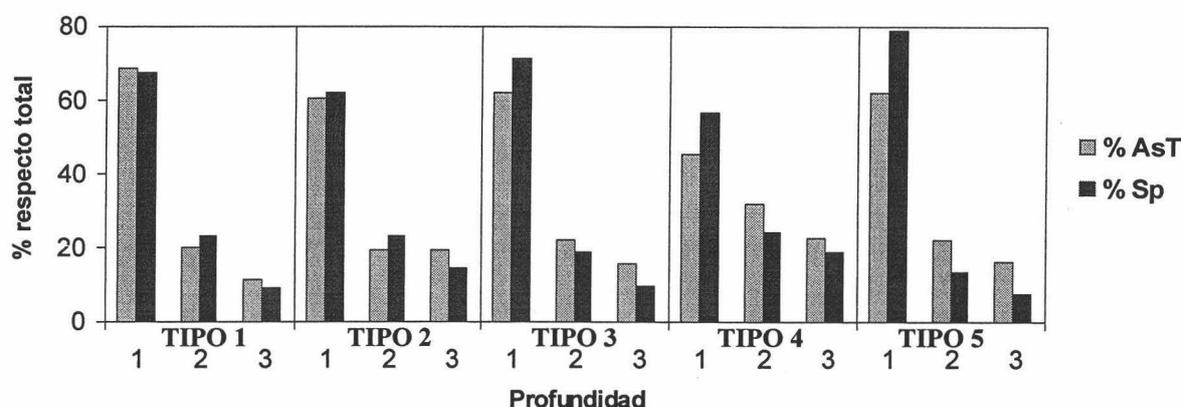


Figura 6.5.1 Porcentaje de arsénico total y azufre pirítico en los tipos de suelos a cada profundidad con respecto al total del suelo (1= 0-10 cm, 2 = 10-30 cm, 3 = 30-50 cm).

Figure 6.5.1 Percentage of total arsenic and pyritic sulphur in the soil types at each depth in relation to the total amount in soil (1= 0-10 cm, 2 = 10-30 cm, 3 = 30-50 cm).

Por el contrario, al infiltrarse la solución ácida en los suelos carbonatados y básicos, tiende a disminuir el pH en los primeros milímetros del suelo o en las proximidades de las grietas por las que se infiltra dicha solución, pudiendo llegar a situarse entre 3.0 y 4.5. En estas condiciones de pH, el hierro tiende a precipitar, aunque una parte permanecería soluble y, junto con el As, se infiltraría hasta alcanzar una capa de pH superior a 5, donde precipitarían totalmente (Simón *et al.*, 2002). En un nuevo evento lluvioso, las aguas ácidas atravesarían la parte del suelo ya acidificada y seguirían acidificando más en profundidad, de forma que el arsénico seguiría profundizando. Por otra parte, en el período seco, dado que este elemento está precipitado, no ascendería con la fase líquida. Estos procesos, con el tiempo, asegurarían una mayor infiltración del As en estos medios básicos en relación con los ácidos. Lógicamente, dentro de los suelos básicos, la infiltración de arsénico es mayor en los suelos arenosos dado que tienen menor capacidad tampón y mayor tasa de infiltración que los de textura franca.

6.5.3 Formas de arsénico extraíbles

Las diferentes formas de arsénico, al igual que las de los otros elementos contaminantes, se extrajeron con agua (AsA), cloruro cálcico (AsCA), ácido acético (AsAC), oxálico-oxalato (AsOX) y EDTA (AsEDTA). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 6.5.4

En el suelo total (primeros 50 cm), las máximas cantidades de arsénico soluble en agua (AsA) se obtienen en los suelos carbonatados, y las de cambiante (AsCA) en los carbonatados de textura arcillosa, aunque las diferencias no son significativas entre ellos. Por el contrario, en los suelos ácidos es donde se obtienen las mayores cantidades

de AsEDTA, mientras que en el caso del AsOX los valores mayores se dan en los ácidos de textura franca (tipo1). El arsénico extraído con ácido acético (AsAC) no presenta diferencias significativas en ningún tipo de suelos.

TIPO	prof.	AsA	AsCA	AsAC	AsOX	AsEDTA
1	1	0.120	0.951	8.492	111.605	18.893
	2	0.036	0.771	3.411	26.123	2.890
	3	0.101	0.810	2.379	20.479	2.328
	Total	0.079	0.823	4.014	40.962	5.866
2	1	0.054	0.860	5.693	54.734	8.973
	2	0.042	0.813	2.394	22.604	5.164
	3	0.043	0.771	1.635	18.632	6.856
	Total	0.045	0.806	2.750	27.441	6.603
3	1	0.150	8.121	6.024	52.062	3.414
	2	0.082	1.044	3.238	19.275	2.346
	3	0.134	1.172	3.440	19.009	2.205
	Total	0.116	2.511	3.876	25.726	2.503
4	1	0.229	0.440	4.349	33.014	2.278
	2	0.163	0.498	2.809	21.185	2.309
	3	0.113	0.480	3.269	16.102	2.274
	Total	0.156	0.479	3.301	21.518	2.289
5	1	0.067	1.168	4.669	41.204	2.452
	2	0.073	1.127	3.954	18.722	1.988
	3	0.085	1.458	3.448	14.744	1.632
	Total	0.077	1.268	3.895	21.627	1.938

Tabla 6.5.4 Valores medios en mg kg^{-1} de las diferentes formas de arsénico extraídas.

Table 6.5.4 Mean values (mg kg^{-1}) of the different extracted forms of arsenic.

En relación con la profundidad, las cantidades de arsénico soluble en agua (AsA) y extraída con CaCl_2 (AsCA) presentan un reparto bastante uniforme con la profundidad en todos los tipos de suelos. El resto de formas (AsAC, AsOX y AsEDTA.) tienden a concentrarse en superficie. Las diferencias con la profundidad son significativas en el caso del AsOX, excepto en los suelos de tipo 2, y en el del AsAC en los suelos de tipo 1 y 3. El arsénico extraído con EDTA, pese a los valores superficiales algo mayores no presenta en ningún caso diferencias significativas con la profundidad.

Para intentar explicar las variaciones de las diferentes formas de arsénico en los suelos, llevamos a cabo en los primeros 10 cm un análisis factorial de componentes principales con rotación ortogonal (normalización Varimax con Kaiser), con el fin de minimizar el número de variables con saturaciones altas para cada factor y facilitar así su interpretación. En la tabla 6.5.5 se muestran los resultados obtenidos para los suelos ácidos y básicos.

En los suelos ácidos la variabilidad se explica en casi un 83% por cuatro factores. El primer factor, con un 40.1% de la varianza explicada, indica que las cantidades de arsénico extraídas con ácido acético, oxálico-oxalato y EDTA se agrupan de forma directa con el arsénico total y, por tanto, con la contaminación total (positivamente con el azufre pirítico). El segundo factor agrupa los carbonatos, la arcilla y la capacidad de intercambio catiónico. El tercer factor asocia el arsénico soluble en agua (AsA) con los parámetros relacionados con la oxidación (positivamente con óxidos

y sulfatos y negativamente con el pH). El último factor relaciona con el mismo signo el arsénico cambiante (AsCA) y la materia orgánica.

	Factores (Suelos ácidos)				Factores (Suelos básicos)			
	1	2	3	4	1	2	3	4
AsT	0.894				0.893			
AsA			0.864		0.607			
AsCA				0.687				0.889
AsAC	0.893				0.741			
AsOX	0.937				0.922			
AsEDTA	0.829				0.733			
pH			-0.687		-0.644			
CaCO ₃		0.757					0.627	
Arcilla		0.916				0.857		
CO				0.908		0.591		
CIC		0.831				0.868		
Óxidos			0.825				-0.781	
Sp	0.847				0.912			
SO ₄ ²⁻			0.634					
Var. exp.	40.1%	19.3%	13.1%	10.3%	35.0%	15.6%	9.9%	8.5%

Tabla 6.5.5 Análisis factorial de componentes rotados para los 10 primeros centímetros de los suelos ácidos y básicos.

Table 6.5.5 Factorial analysis of rotated components in the upper 10 cm of acid and basic soils.

En los suelos carbonatados se aprecia un comportamiento diferente. El primer factor agrupa el contenido en AsT y, en general, la contaminación total (Sp con signo positivo y pH con negativo), con las cantidades de arsénico solubles en agua (AsA), extraídas con ácido acético (AsAC), oxálico-oxalato (AsOX) y EDTA (AsEDTA). El segundo factor agrupa las propiedades relacionadas con la capacidad de intercambio catiónico. En el último factor se encuentra el arsénico extraíble con CaCl₂ (AsCA) aislado del resto de propiedades.

Para cuantificar estas relaciones, procedimos a realizar diferentes ecuaciones de regresión entre la cantidad de arsénico extraído con los distintos reactantes y las propiedades de los suelos en los primeros 10 cm.

Arsénico soluble en agua (AsA)

En los **suelos ácidos**, el arsénico soluble en agua (AsA) está relacionado con la contaminación total y, por tanto, con las cantidades de arsénico total (AsT), aunque las cantidades solubles son muy pequeñas (0.25 mg kg⁻¹ por cada g kg⁻¹ de arsénico total)

$$\text{AsA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.00025 \text{ AsT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.01) \quad [6.5.5]$$

Para un contenido total de 50 mg kg⁻¹ de AsT, que es la máxima cantidad permitida para suelos agrícolas (Sheppard, et al., 1992; NMHPPE, 1994), la cantidad de AsA estaría en torno a 0.01 mg kg⁻¹, que es muy inferior a 0.04 mg kg⁻¹ que es la máxima cantidad permitida para dichos suelos (Bohn *et al.*, 1985). En este caso, para

que se alcance la concentración crítica en AsA, la concentración de AsT en los suelos ácidos debería ser de unos 160 mg kg⁻¹.

Al mismo tiempo, dado que el AsT estaría directamente relacionado con la acidez (a mayor contaminación, menor pH), el AsA se relaciona inversa y linealmente con el pH:

$$\text{AsA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.24 - 0.03 \text{ pH} \quad (\text{p}<0.05) \quad [6.5.6]$$

revelando que por cada unidad que se incrementa el pH en estos suelos, las cantidades de arsénico soluble disminuyen en 0.03 mg. En este caso, la concentración crítica de 0.04 mg kg⁻¹ de AsA se alcanzaría a pH<6.7.

Otro parámetro que se relaciona con el AsA es el contenido en sulfatos solubles, o lo que es lo mismo el grado de oxidación del lodo:

$$\text{AsA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.052 + 0.00015 \text{ SO}_4^{2-} \text{ (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.05) \quad [6.5.7]$$

En los **suelos básicos**, el contenido en AsA es superior al de los suelos ácidos. De hecho, si establecemos su relación con el AsT se obtiene la ecuación:

$$\text{AsA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.00078 \text{ AsT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.5.8]$$

que pone de relieve que por cada gramo de arsénico presente en los suelos básicos, casi 0.8 mg se disuelven en agua, unas 3 veces más que en los suelos ácidos [ecuación 6.5.5]. En este caso, la concentración de 0.04 mg kg⁻¹ de AsA se alcanza cuando la concentración de AsT está próxima a 50 mg kg⁻¹; la cual, como se ha expuesto anteriormente, es la concentración crítica de AsT para los suelos agrícolas.

La relación con el pH, en estos suelos básicos, es también diferente a los ácidos [6.5.6], ya que el AsA disminuye unos 0.3 mg por cada unidad que se incrementa el pH (unas 10 veces más que en los suelos ácidos):

$$\text{AsA (mg kg}^{-1}\text{)} = 2.39 - 0.30 \text{ pH} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.5.9]$$

En este caso, en los suelos con pH de 7.8 o superior, la contaminación no sería suficiente como para que en el suelo se alcance la concentración crítica de AsA (en torno a 0.04 mg kg⁻¹).

Arsénico extraíble con CaCl₂ (AsCA)

En los **suelos ácidos**, al igual que el AsA, está relacionado linealmente con el AsT y con el pH:

$$\text{AsCA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.003 \text{ AsT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.5.10]$$

$$\text{AsCA (mg kg}^{-1}\text{)} = 1.60 - 0.13 \text{ pH} \quad (\text{p}<0.05) \quad [6.5.11]$$

Comparando el coeficiente de regresión de la ecuación [6.5.10] con el de la [6.5.5], se obtiene que únicamente el 8% del arsénico extraíble con CaCl₂ es soluble en

agua. Por otro lado, el AsCA disminuye en 0.13 mg kg^{-1} por cada unidad que se incrementa el pH.

Cabe destacar que, en los suelos ácidos, el AsCA no está significativamente relacionado con la CIC ni con los parámetros que la condicionan, aunque existe una relación significativa entre el AsCA y el AsA:

$$\text{AsCA (mg kg}^{-1}\text{)} = 12.723 \text{ AsA (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (p < 0.01) \quad [6.5.12]$$

Esta ecuación viene a confirmar que aproximadamente el 8% del AsCA es soluble en agua. Por otra parte, si aceptamos que la concentración crítica en AsA es de 0.04 mg kg^{-1} , la concentración crítica de AsCA sería de 0.50 mg kg^{-1} . A partir de estos datos, si aplicamos la ecuación [6.5.10], la concentración crítica de AsT en los suelos ácidos estaría en torno a 160 mg kg^{-1} ; muy superior a los 50 mg kg^{-1} establecidos, pero similar a la calculada a partir del AsA [6.5.5].

En los **suelos básicos**, el AsCA, al igual que el soluble, es también superior al de los suelos ácidos. Así, si lo relacionamos con el AsT, se obtiene la ecuación de regresión:

$$\text{AsCA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.034 \text{ AsT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (p < 0.001) \quad [6.5.13]$$

que indica que, por cada 50 mg kg^{-1} de AsT presente en los suelos básicos, se extraen 1.7 mg kg^{-1} con cloruro cálcico; aproximadamente, 11 veces más que en los suelos ácidos [6.5.10]; lo que confirma que, en los suelos básicos, los niveles tóxicos de As fácilmente biodisponible se alcanzan a mucha menor concentración de AsT que en los ácidos.

Dado el aumento de la acidez al incrementarse la contaminación, el AsCA está también inversamente relacionado con el pH:

$$\text{AsCA (mg kg}^{-1}\text{)} = 75.55 - 9.69 \text{ pH} \quad (p < 0.05) \quad [6.5.14]$$

Por otra parte, al igual que en los suelos ácidos, no existe una relación significativa entre el AsCA y la capacidad de intercambio de cationes (CIC) o los parámetros relacionados con ella (materia orgánica y arcilla). Tampoco existe, al contrario que en los ácidos, una relación significativa entre las formas de AsCA y AsA.

Arsénico extraíble con ácido acético (AsAC)

Está relacionado con la contaminación total y, por tanto, con las cantidades de AsT, presentando diferencias significativas en función del carácter ácido o básico de los suelos. Las ecuaciones de regresión lineal fueron:

Suelos ácidos

$$\text{AsAC (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.030 \text{ AsT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (p < 0.001) \quad [6.5.15]$$

Suelos básicos

$$\text{AsAC (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.017 \text{ AsT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.5.16]$$

que indica que en los suelos ácidos, la cantidad de arsénico extraíble con ácido acético está en torno al 3% del arsénico total, mientras que en los básicos estas cantidades se reducen casi a la mitad (1.7%).

En los suelos ácidos no aparece relación con ninguna otra de las propiedades consideradas, mientras que en los suelos básicos hay una clara relación inversa con el pH, que se traduce en la recta de regresión:

$$\text{AsAC (mg kg}^{-1}\text{)} = 19.23 - 1.91 \text{ pH} \quad (\text{p}<0.05) \quad [6.5.17]$$

Si considerásemos al AsAC como el biodisponible por los organismos, la tendencia con respecto a los teóricamente fácilmente biodisponibles (AsCA) se invierte; así, los fácilmente biodisponibles, en relación al total, son más abundantes en los medios básicos, mientras que los específicamente extraídos con ácido acético (estimados por la diferencia entre AsAC y AsCA) lo son en los medios ácidos.

Arsénico extraíble con EDTA (AsEDTA)

En todos los suelos está relacionado linealmente con la contaminación total en arsénico, existiendo diferencias significativas entre los suelos ácidos y básicos que indican que, a igualdad de contaminación, el EDTA extrae casi 7 veces más arsénico en los suelos ácidos que en los básicos.

Suelos ácidos

$$\text{AsEDTA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.068 \text{ AsT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.5.18]$$

Suelos básicos

$$\text{AsEDTA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.010 \text{ AsT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.5.19]$$

Al igual que ocurría con el ácido acético, el AsEDTA no se relaciona con otras propiedades en los suelos ácidos, mientras que en los suelos básicos aparece una clara relación inversa con el pH, según la siguiente ecuación:

$$\text{AsEDTA (mg kg}^{-1}\text{)} = 14.00 - 1.51 \text{ pH} \quad (\text{p}<0.01) \quad [6.5.20]$$

Si considerásemos al AsEDTA como el biodisponible, se pueden extraer las mismas consideraciones que con el AsAC.

Arsénico extraíble con oxálico-oxalato (AsOX)

Al igual que el AsEDTA y AsAC, el arsénico extraído con oxálico-oxalato está relacionado con el contenido en arsénico total, con diferencias significativas entre los suelos ácidos y básicos. Las ecuaciones de regresión lineal son:

Suelos ácidos

$$\text{AsOX (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.359 \text{ AsT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.5.21]$$

Suelos básicos

$$\text{AsOX (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.235 \text{ AsT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.5.22]$$

que indican que, el oxálico-oxalato extrae aproximadamente 1.5 veces más arsénico en los suelos ácidos que en los básicos.

La relación con el pH vuelve a repetirse con este extractante, ya que no lo afecta significativamente en los suelos ácidos y sí en los básicos, llegando a descender en casi 47 mg por cada unidad que se incrementa el pH:

$$\text{AsOX (mg kg}^{-1}\text{)} = 389.74 - 46.56 \text{ pH} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.5.23]$$

Si consideramos que el oxálico-oxalato extrae el As unido a los óxidos de hierro, se puede decir que casi el 36% del AsT en los suelos ácidos y casi el 24% en los suelos básicos está unido a los óxidos de hierro; cantidades muy superiores a las que extraen los otros reactivos.

6.5.4 Evolución de la contaminación de As en el tiempo

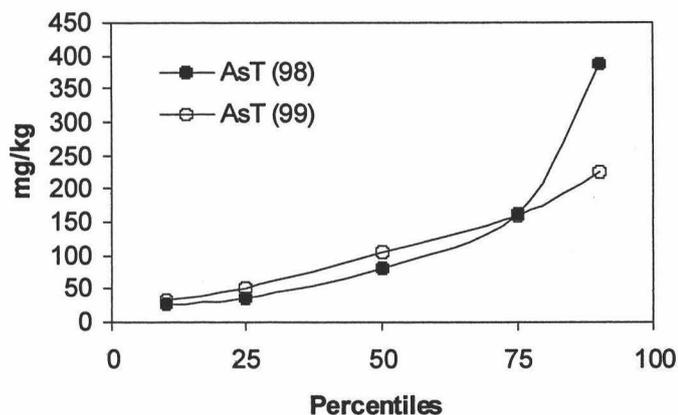
En este apartado comparamos la contaminación de As en los primeros 10 cm de los suelos muestreados inmediatamente después de la retirada de los lodos (año 1998), con los muestreados al año siguiente (1999), una vez llevadas a cabo labores de recuperación de los suelos afectados (fundamentalmente relimpieza de las áreas más contaminadas y enclado)

Arsénico total

El contenido medio en AsT de todos los suelos disminuyó muy ligeramente en 1999 (73.4 mg kg⁻¹) con relación a 1998 (75.7 mg kg⁻¹), no siendo estas diferencias significativas y pudiendo ser atribuidas a la propia variabilidad del muestreo. Si comparamos los percentiles del contenido en AsT en ambos muestreos (Fig. 6.5.2), se aprecia que en 1999 hay una disminución significativa en el contenido en AsT únicamente en los suelos más contaminados (AsT > 160 mg kg⁻¹); la cual habría que atribuir a la relimpieza de los mismos.

Figura 6.5.2 Percentiles de AsT en los 10 primeros cm de los suelos en los dos muestreos.

Figure 6.5.2 Percentiles of AsT in the upper 10 cm of the soils in both sampling periods.



Si representamos gráficamente los valores medios para cada tipo de suelo y para cada profundidad (Fig. 6.5.3), se aprecian variaciones notables entre ellos. Así, en 1999 hay una disminución generalizada en el contenido en AsT en todos los tipos de suelos, excepto en los de tipo 2 y 4 en los que se incrementa en los primeros 30 cm, y en los de tipo 5 en los que se incrementa entre 30 y 50 cm. En el caso de los suelos de tipo 2, el hecho de que no se relimpiaran en 1999 unido al ascenso capilar de la solución del suelo, al igual que en los otros metales, podría justificar el incremento en los primeros 30 cm. En el caso de los suelos tipo 4 el incremento podría deberse a la propia aleatoriedad del muestreo y de la contaminación, que pudo incluir un mayor número de puntos altamente contaminados en el muestreo de este año con respecto al año anterior, o bien a que la limpieza en estos suelos no fue tan buena como en otros sectores. En el caso de los suelos de tipo 5 (suelos de marisma), el incremento de AsT entre 30 y 50 cm podría estar relacionado con el elevado contenido en sales solubles de estos suelos que podrían favorecer su solubilidad y, en consecuencia, su infiltración en profundidad.

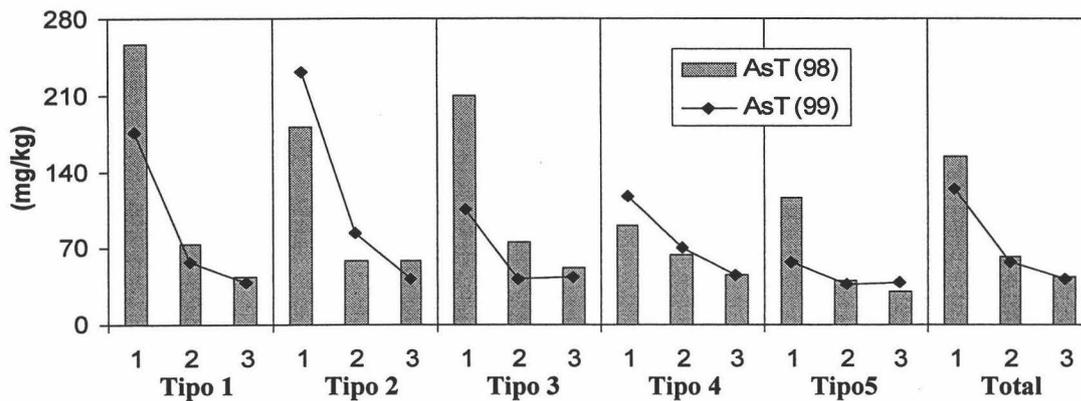


Figura 6.5.3 Contenidos medios de arsénico total en los tipos de suelos a las tres profundidades y en los dos períodos de muestreo (1 = 0-10 cm, 2 = 10-30 cm, 3 = 30-50 cm).

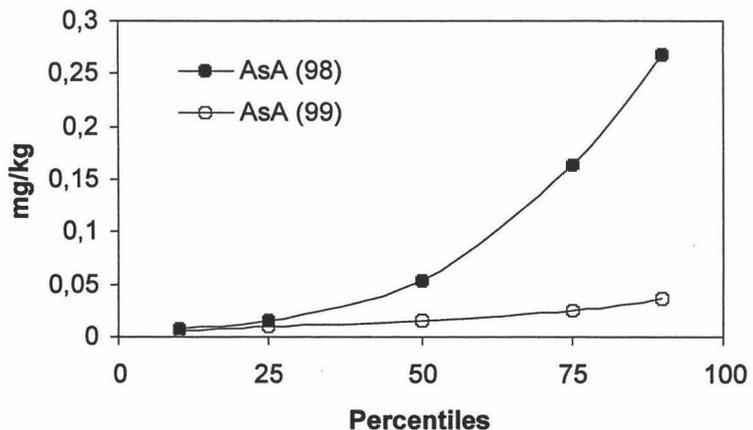
Figure 6.5.3 Mean values of total arsenic in the soil types at each depth and in both sampling periods (1 = 0-10 cm, 2 = 10-30 cm, 3 = 30-50 cm)

Arsénico soluble en agua (AsA)

En líneas generales, si comparamos los percentiles de AsA en los primeros 10 cm de todos los suelos y en ambos muestreos (Fig. 6.5.4) se aprecian diferencias significativas en todos los casos.

Figura 6.5.4 Percentiles del contenido en As soluble en agua en todos los suelos en ambas fechas.

Figure 6.5.4 Percentiles of water-soluble As in all soils in both periods.



No obstante, si esta misma comparación la hacemos en los distintos tipos de suelos (Fig. 6.5.5) sí que aparecen diferencias significativas entre casi todos los tipos de suelos. Únicamente en los suelos no relimpiados (tipo 2) se produce un incremento muy acusado en el arsénico soluble en las muestras más contaminadas, llegando a valores de 0.75 mg kg^{-1} en el 10% de los suelos de este tipo, pudiendo atribuirse este aumento a los fenómenos de ascensión capilar de la solución ácida del suelo.

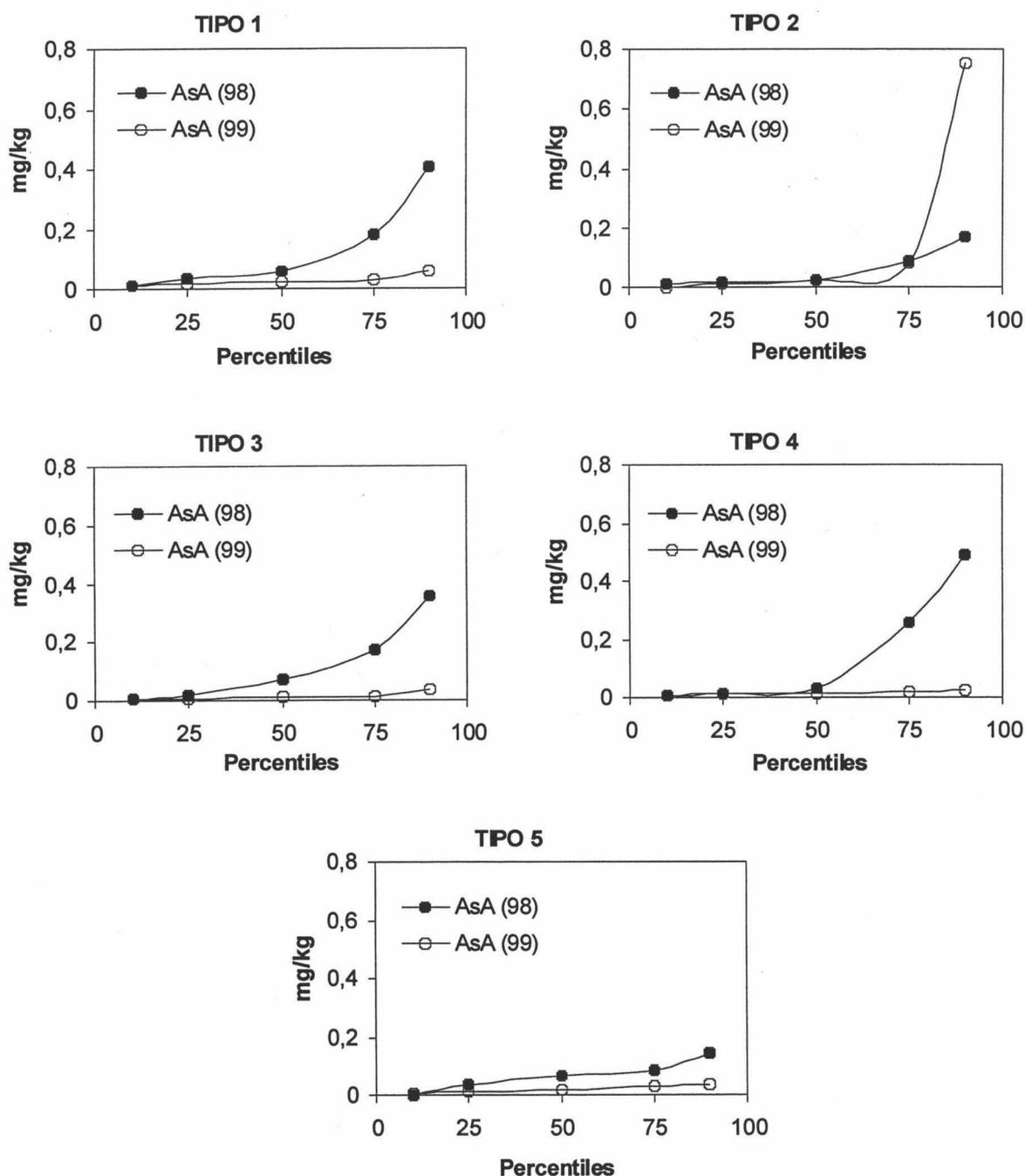


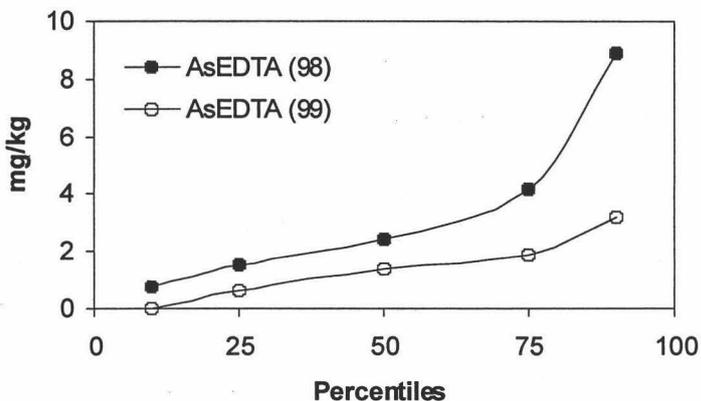
Figura 6.5.5 Percentiles del arsénico soluble en agua en función del tipo de suelo en ambos muestreos.
 Figure 6.5.5 Percentiles of water-soluble arsenic according to the soil types in both sampling periods.

Arsénico extraíble con EDTA (AsEDTA)

El estudio en este año se realizó, al igual que para las formas solubles en agua, comparando los primeros 10 cm del suelo. Observando los percentiles de todos los suelos en ambos muestreos (Fig. 6.5.6) se aprecia una disminución significativa en 1999 en relación a 1998.

Figura 6.5.6 Percentiles del contenido en arsénico extraíble con EDTA en todos los suelos en ambas fechas.

Figure 6.5.6 Percentiles of EDTA-extractable arsenic in all soils in both periods.



Si comparamos las cantidades de AsEDTA en función del tipo de suelo y de la época de muestreo (Fig. 6.5.7), se pone de relieve que, a excepción de los suelos tipo 2, el As(EDTA) disminuye significativamente en 1999 con relación a 1998.

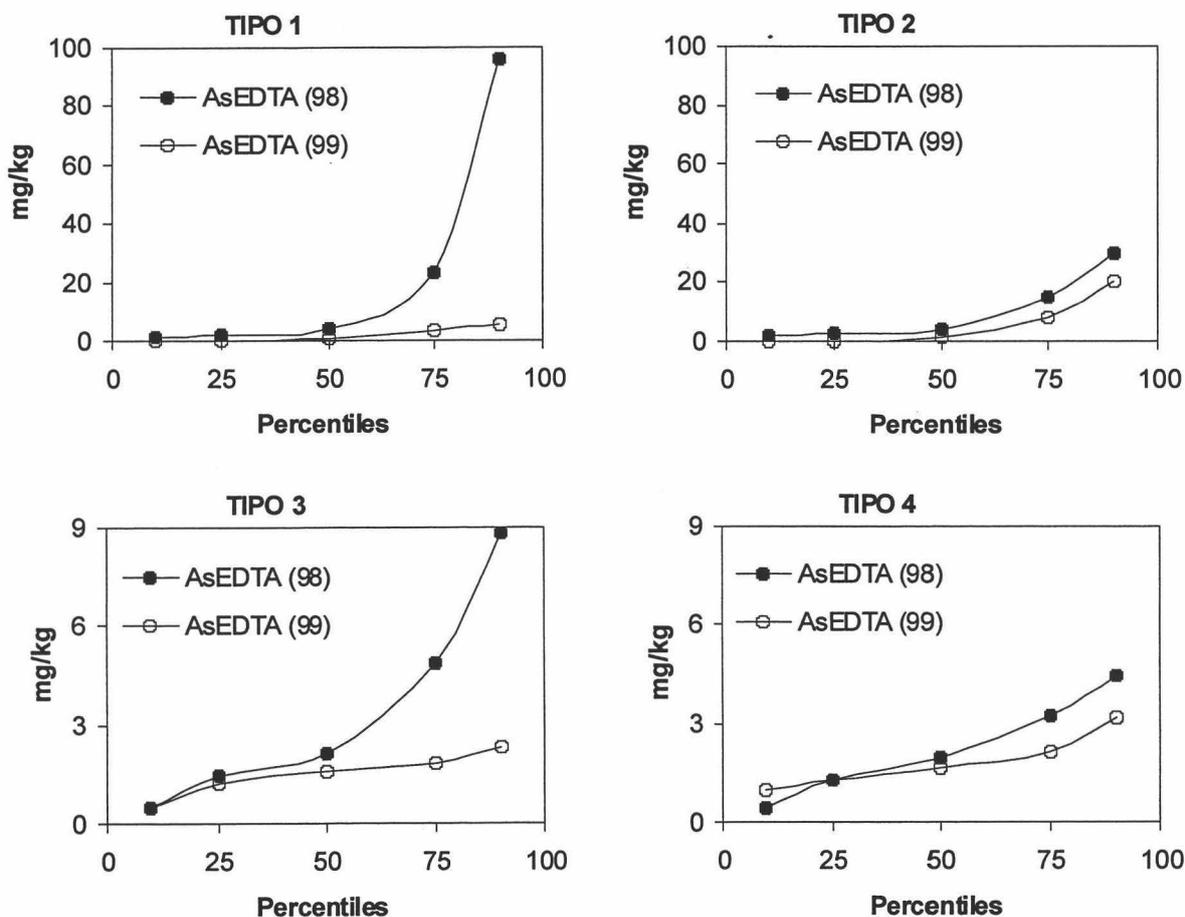


Figura 6.5.7 Percentiles de As extraíble con EDTA en los tipos de suelos en ambos muestreos.

Figure 6.5.7 Percentiles of EDTA-extractable arsenic in soil types in both periods.

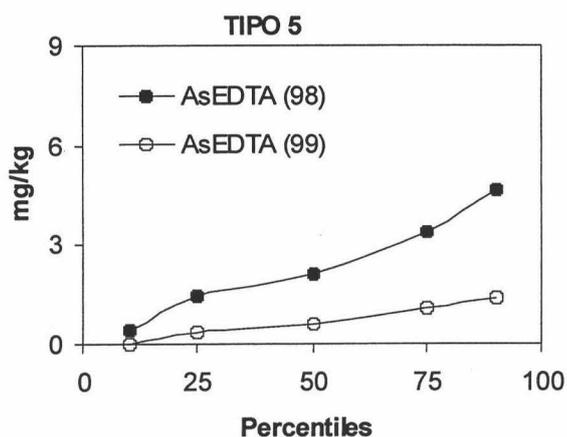


Figura 6.5.7. (continuación) Percentiles del arsénico extraíble con EDTA en los suelos tipo 5 en ambos muestreos.

Figure 6.5.7. (continuation) Percentiles of EDTA-extractable arsenic in soil type 5 in both sampling periods.

6.5.5 Relación de las formas de arsénico con las propiedades de los suelos en 1999

Para llevar a cabo una comparación con los resultados obtenidos en 1998, se establecieron relaciones entre las formas solubles y extraíbles con EDTA y las propiedades de los suelos.

Así, en 1999, el AsA en los suelos ácidos y básicos está también relacionado linealmente con el contenido en AsT:

Suelos ácidos

$$\text{AsA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.00034 \text{ AsT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (p < 0.05) \quad [6.5.24]$$

Suelos básicos

$$\text{AsA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.00011 \text{ AsT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (p < 0.001) \quad [6.5.25]$$

En el caso de los suelos ácidos, no hay diferencias significativas entre el coeficiente de regresión de esta ecuación y la de 1998 (ecuación [6.5.5]), mientras que en los suelos básicos el descenso respecto la ecuación [6.5.8] es significativo y muy acusado, superior al 85%.

Tanto en los suelos ácidos como en los básicos, desaparecen las relaciones del AsA con el pH, apareciendo una influencia clara de los sulfatos, según las siguientes rectas de regresión:

Suelos ácidos

$$\text{AsA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.0001 \text{ SO}_4^{2-} \text{ (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (p < 0.001) \quad [6.5.26]$$

Suelos básicos

$$\text{AsA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.000005 \text{ SO}_4^{2-} \text{ (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (p < 0.05) \quad [6.5.27]$$

En cuanto a la cantidad de arsénico extraído con EDTA (AsEDTA), como ocurría en 1998, está relacionada linealmente con el AsT y mantiene diferencias significativas en función del tipo de suelo:

Suelos ácidos

$$\text{As EDTA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.018 \text{ AsT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (p < 0.001) \quad [6.5.28]$$

Suelos básicos

$$\text{As EDTA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.012 \text{ AsT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (p < 0.001) \quad [6.5.29]$$

Si comparamos estas ecuaciones con las [6.5.18] y [6.5.19], se aprecia que las cantidades extraídas con EDTA han descendido clara y significativamente en los suelos ácidos (más de un 70%), mientras que en los básicos las cantidades con respecto al total se mantienen prácticamente iguales.

La relación que aparecía en 1998 entre el AsEDTA y el pH de los suelos básicos ha desaparecido al año siguiente, asociándose únicamente a la contaminación total.

6.5.6 Superficie que supera los niveles críticos en AsT y AsA

Los niveles críticos se establecieron en 50 mg kg^{-1} en todos los tipos de suelos para el AsT (Sheppard *et al.*, 1992; NMHPPE, 1994) y en 0.04 mg kg^{-1} para el AsA (Bohn *et al.*, 1985). En 1999, los niveles críticos de AsT en los primeros 10 cm de los suelos se superaron en el 81% del total de superficie afectada por los lodos, lo que supone un descenso de menos del 2% con respecto al año anterior (82.4%); la superficie con niveles superiores a 100 mg kg^{-1} tampoco disminuyó, ocupando el 52% frente al 53% del año anterior. Los niveles críticos para el AsA se superaron en el 8.5% del total de la superficie que, con respecto a 1998 (53.4%) supone una disminución de casi el 85% (Mapas 6.5.1 y 6.5.2).

Si hacemos un análisis pormenorizado en función del tipo de suelo (Fig. 6.5.8), se aprecia que, en 1999, el porcentaje de superficie, con respecto al total del área afectada, que supera el nivel máximo de AsT en cada tipo de suelo se mantiene prácticamente igual que en 1998, únicamente en Entremuros (E) se aprecia una fuerte disminución que hace que desaparezcan las zonas altamente contaminadas. Por el contrario, el porcentaje de superficie que supera los niveles máximos de AsA disminuye considerablemente en 1999 en todos los tipos de suelos, aunque con diferencias entre ellos (máxima disminución del 90% en los suelos de tipo 1 y mínima del 43% en los de tipo 2); incluso llega a desaparecer en Entremuros (afectado solo por las aguas ácidas del vertido). En cualquier caso, el porcentaje de superficie que supera los niveles críticos en AsT es muy superior al que supera el AsA, lo que indica la clara disminución de la solubilidad de este elemento con el tiempo.

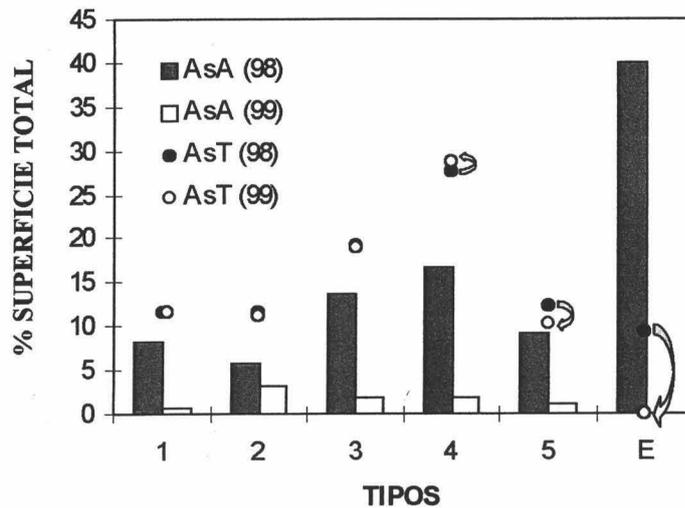


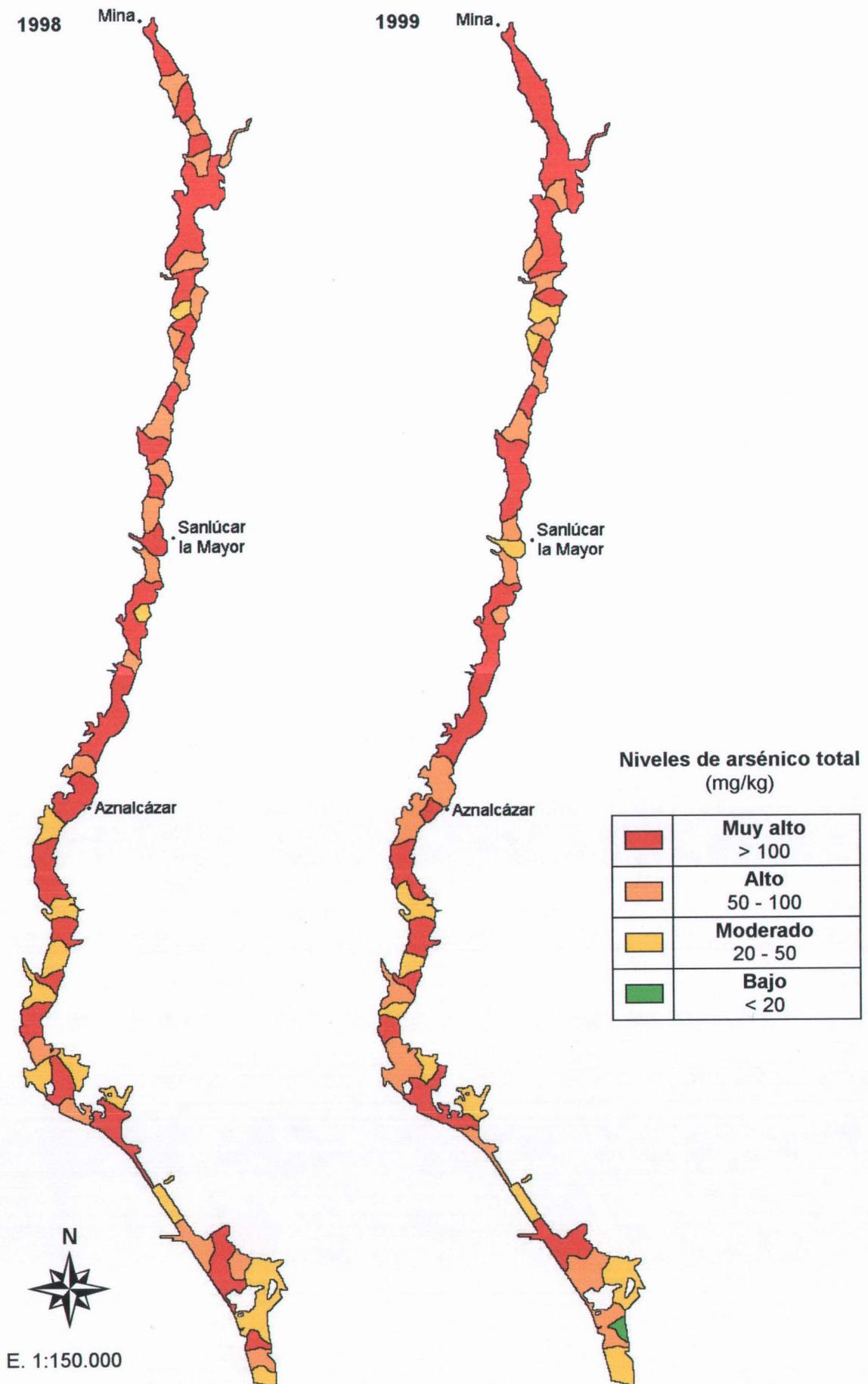
Figura 6.5.8 Superficie que supera los niveles críticos considerados para el AsA y el AsT en todos los suelos y en los dos períodos de muestreo (E: Entremuros).

Figure 6.5.8 Surface exceeding the critical levels of AsA and AsT in all soils and in both sampling periods (E: Entremuros)

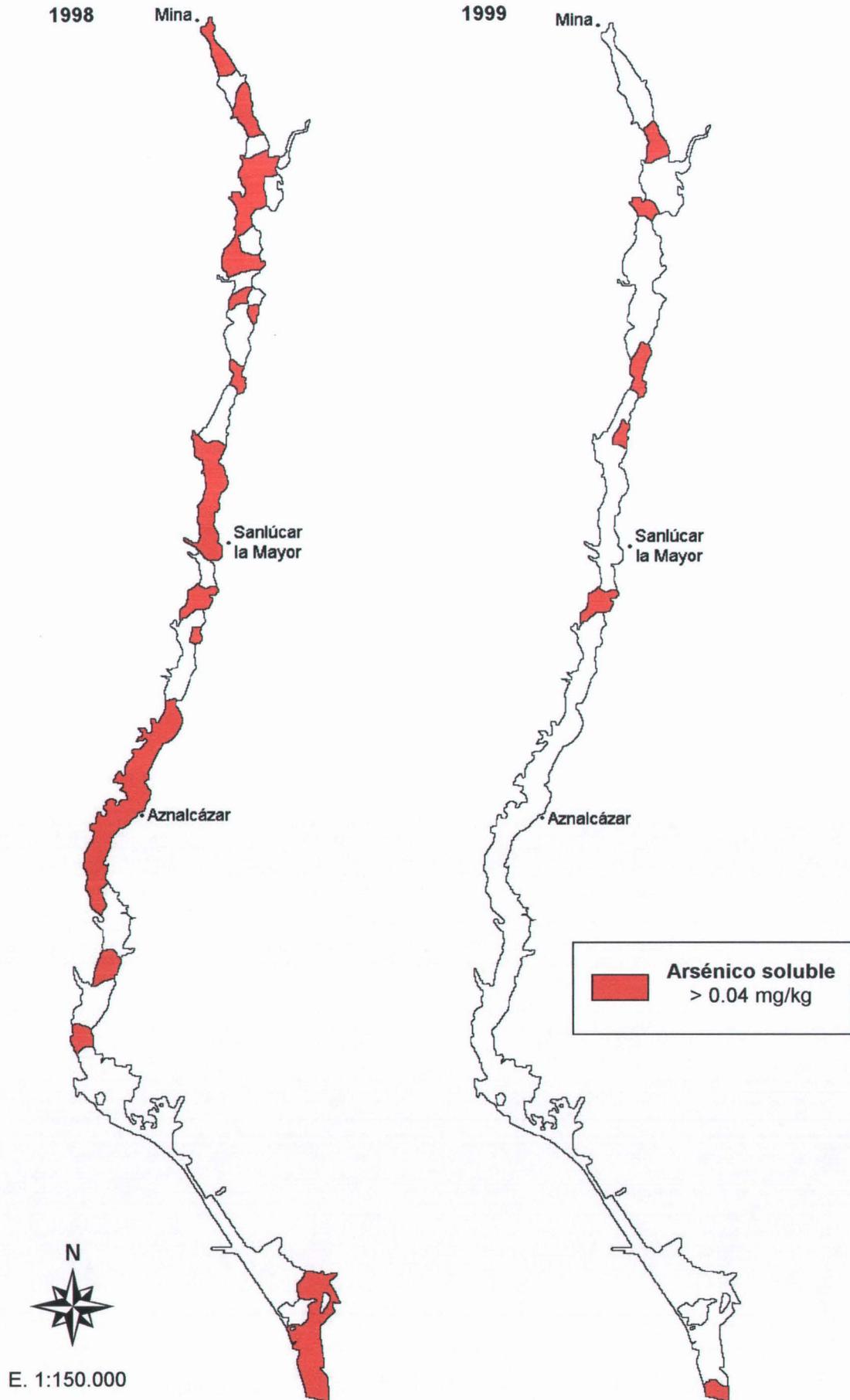
6.5.7 Conclusiones

- En todos los suelos afectados por el vertido, el arsénico total (AsT) se incrementó considerablemente con relación a los suelos no afectados, superando los niveles máximos permitidos en algo más del 82% del total del área afectada. En los suelos ácidos esta contaminación se concentra en superficie, mientras que en los básicos tiende a distribuirse en profundidad, especialmente en los de textura arenosa (tipo 4)
 - In all soil affected by the toxic spill, total arsenic (AsT) increased markedly in relation to unaffected soils, surpassing the maximum permitted levels by somewhat more than 82% of the total affected area. In the acidic soils As concentrated in the first 10 cm, while in basic soils this element penetrated in depth, especially in the sandy textured soils (type 4).*
- El arsénico total (AsT) está relacionado significativamente con los óxidos amorfos de hierro (Fe_o). El coeficiente de regresión del Fe_o en los suelos ácidos es casi 2.5 veces superior al de los suelos básicos.
 - Total arsenic was significantly and directly related to amorphous iron oxides (Fe_o). The regression coefficient of Fe_o in the acidic soils was almost 2.5-fold higher than in basic soils.*
- En todos los suelos, el arsénico soluble en agua (AsA) y el extraíble con $CaCl_2$ (AsCA) están significativa y linealmente relacionados con la cantidad de arsénico total (AsT), aunque las cantidades extraídas son claramente superiores en los suelos básicos. Por otra parte, en todos los suelos, ambas formas disminuyen al aumentar el pH. No aparece relación entre el AsA ni AsCA con la capacidad de intercambio catiónico ni con sus parámetros relacionados (materia orgánica y arcilla).

- *In all soils, total arsenic (AsT) was significantly and directly related to arsenic extracted with CaCl₂ (AsCA) and water (AsA), these two forms registering their highest values in basic soils. There was no relationship between AsA or AsCA and the cation-exchange capacity (CEC) or its associated parameters (organic matter and clay).*
4. Las cantidades de arsénico extraídas con ácido acético (AsAC), oxálico-oxalato (AsOX) y EDTA (AsEDTA), están relacionadas únicamente con el arsénico total; existiendo diferencias significativas entre los suelos ácidos y básicos. En general, los tres reactivos extraen cantidades mayores de arsénico en medio ácido, siendo el AsOX el que extrae cantidades muy superiores a los otros (de 5 a 12 veces más en medio ácido y de 13 a 23 en medio básico)
 - *The quantities of arsenic extracted by acetic acid (AsAC), oxalic-oxalate (AsOX) and EDTA (AsEDTA), were related only to total arsenic, with significant differences between acid and basic soils, given that, in general, these three reagents extracted higher amounts in acidic soils. In all soils, oxalic-oxalate extracted the highest amounts (5 to 12 times in acidic soils and 13 to 23 times in basic soils).*
 5. Las labores de relimpieza llevadas a cabo en 1999, no redujeron el contenido en AsT de las zonas afectadas, superándose los valores críticos en la misma superficie que el año anterior. Las formas solubles en agua (AsA) se redujeron considerablemente. No obstante, en el sector ácido no relimpiado, la ascensión capilar de la solución del suelo dio lugar a un aumento del AsA y del AsT y en los primeros 30 cm del suelo; incrementado así su nivel de contaminación.
 - *The second cleaning effort (1999) failed to reduce the content of AsT to below the critical levels. Water-soluble arsenic (AsA) decreased significantly with respect to values registered in 1998, except in the sector not cleaned in 1999, where capillary action of the soil solution augmented the soluble and total arsenic in the upper 30 cm of the soil.*
 6. Con el tiempo, el arsénico soluble y el extraído con EDTA se reducen considerablemente en relación al AsT en todos los suelos, lo que implica el paso a formas menos asimilables.
 - *Water-soluble and EDTA-extracted arsenic substantially declined in all soils over time in relation to AsT, resulting in less available forms.*



Mapa 6.5.1 Distribución del arsénico total en los primeros 10 cm en ambas épocas de muestreo.
 Map 6.5.1 Total arsenic distribution in the upper 10 cm in both sampling periods.



Mapa 6.5.2 Superficie de los suelos (0-10 cm) con valores de AsA > 0.04 mg kg⁻¹ en ambos muestreos.

Map 6.5.2 Area of the soils (0-10 cm) with values of AsA > 0.04 mg kg⁻¹ in both sampling periods.

6.6 PLOMO Y SUS FORMAS

6.6.1 Introducción

El plomo pertenece al grupo IVB de la tabla periódica de los elementos, presenta dos estados de oxidación estables Pb(II) y Pb(IV), aunque en medios naturales la forma dominante es la plumbosa (Pb^{2+}). Tiene un peso atómico de 207.2 y una densidad de 11.4 g cm^{-3} , siendo uno de los metales pesados menos móviles en suelos y tendiendo a acumularse principalmente en la superficie. Por similitud de radio iónico puede reemplazar isomórficamente al K^+ en los silicatos y al Ca^{2+} en carbonatos y apatitos (Davies, 1995). Presenta una gran afinidad por el azufre, por lo que se asocia fácilmente a los sulfuros, siendo la galena (PbS) uno de sus minerales más frecuentes.

No es esencial ni beneficioso para las plantas o los animales y es considerado como uno de los elementos tóxicos más frecuentes en el medio ambiente. Niveles de 100 mg dm^{-3} se consideran letales para las plantas y 1 mg de ingesta diaria es tóxico para los animales, incluido el hombre (Pais y Benton, 1997).

Su presencia en la corteza terrestre alcanza los 16 mg kg^{-1} de media (Nriagu, 1978), mientras que en suelos no contaminados se obtienen valores medios de 40 mg kg^{-1} (Davies, 1983), apreciándose en estas diferencias su tendencia a acumularse en suelos y sedimentos. Con frecuencia alcanza concentraciones superiores debido a la actuación antropogénica como actividades mineras, fundiciones metálicas y emisión de vehículos.

El comportamiento del plomo en los suelos está muy relacionado con su baja movilidad, tanto en medios oxidantes y reductores como en medios ácidos, neutros y alcalinos. De todas formas, el pH es considerado por algunos autores como una de las propiedades que controla su biodisponibilidad (Dijkshoorn *et al.*, 1983), aunque otros no encuentran buenas correlaciones entre las variaciones de pH y la disponibilidad de este elemento para las plantas (Davies, 1992; Jopony y Young, 1993).

Del resto de propiedades de los suelos, la capacidad de intercambio catiónico y la materia orgánica son las que afectan más fuertemente la inmovilización del plomo según Zimdahl y Skogerboe (1977), esta última es considerada incluso más importante en este proceso que la precipitación como carbonatos o la sorción por los oxi-hidróxidos del suelo. En este sentido García-Miragaya (1984) también encuentra una mayor afinidad de las formas cambiables de plomo por los compuestos orgánicos, indicando que las cantidades ocluidas en los óxidos de hierro son bajas. Sin embargo otros autores encuentran mayor afinidad por los óxidos de hierro y la halloysita que por la materia orgánica y la arcilla (Abd-Elfattah y Wada, 1981).

Entre las interacciones con otros elementos destacan la del Zn, caracterizada por un antagonismo, y la del Cd, marcada por un sinergismo entre ambos (Kabata-Pendias y Pendias, 1992). Las cantidades solubles de Pb decrecen enormemente con el encalado, reduciendo al mismo tiempo su absorción por las plantas.

6.6.2 Contenido total en plomo (PbT)

En los suelos no contaminados próximos al área afectada, el contenido medio en plomo es de 41.8 mg kg⁻¹, con un mínimo de 22.0 y un máximo de 74.6 mg kg⁻¹ (Simón *et al.*, 1999); mientras que la contaminación elevó la concentración media en los 50 primeros centímetros de los suelos hasta 179.8 mg kg⁻¹. En el horizonte superficial (0-10 cm) la media sube a 385.8 mg kg⁻¹, oscilando entre los 35.8 y 3231.0 mg kg⁻¹. En la tabla 6.6.1 se muestran las cantidades medias de plomo total para los 5 tipos de suelos y a las 3 profundidades consideradas.

TIPOS	Profund.	Pb (mg kg ⁻¹)	Desv. Tip.	sig.
1	1	601.91	503.96	< 0.001
	2	169.54	186.18	
	3	103.46	82.37	
	Total	229.58	378.30	
2	1	414.81	419.80	0.013
	2	114.81	81.16	
	3	112.87	114.41	
	Total	174.03	278.57	
3	1	536.19	715.82	0.008
	2	180.22	238.53	
	3	135.99	98.91	
	Total	233.72	468.41	
4	1	207.11	209.78	0.126
	2	146.14	221.98	
	3	104.63	95.79	
	Total	141.73	188.18	
5	1	274.49	489.76	0.058
	2	79.06	32.70	
	3	62.55	27.77	
	Total	111.54	297.51	
Total	1	385.80	508.21	< 0.001
	2	142.32	185.55	
	3	114.30	126.21	
	Total	179.81	342.17	

Tabla 6.6.1 Valores medios de plomo total por tipos de suelos y profundidad (sig.: grado de significación de las variaciones en profundidad).

Table 6.6.1 Mean values of total lead in relation to the soil type and depth (sig.: degree of significance of the variations with the depth).

En el total del suelo (50 cm), son los suelos de tipo 1 y 3 los que presentan la mayor contaminación en plomo total (PbT), con valores medios alrededor de 230 mg kg⁻¹; mientras que los menos afectados son los suelos arcillosos del final de la cuenca (tipo 5), seguidos de los arenosos carbonatados (tipo 4). Estas diferencias son significativas (p<0.05).

Con respecto a la distribución en profundidad, las diferencias son significativas (p<0.05) o están próximas a serlo (p<0.06) en la mayoría de los suelos, salvo en los carbonatados de textura arenosa (tipo 4) que muestran una mayor distribución del Pb en

profundidad. La concentración media de la capa superficial (0-10 cm) de los suelos más contaminados, tipos 1 y 3, presenta unos valores medios de 602 y 536 mg kg⁻¹ respectivamente, que decrecen bruscamente en profundidad. En los suelos tipo 2, los valores de la capa superficial superan ligeramente los 410 mg kg⁻¹, mientras que los suelos menos contaminados presentan unos valores medios superficiales entre 205 y 275 mg kg⁻¹, descendiendo también claramente en profundidad.

Si consideramos únicamente los primeros 10 cm del suelo y establecemos los niveles máximos permitidos para suelos agrícolas en 350 mg kg⁻¹ para los suelos con pH<7 y en 500 mg kg⁻¹ para los suelos con pH>7 (Sheppard *et al.*, 1992; Godin, 1983), la contaminación superó dichos niveles en el 23.7% del total de superficie afectada por los lodos (Tabla 6.6.2), lo que supone un total de 610.7 ha (mapa 6.6.1), de las que 273.3 ha (10.6%) superan los límites de 1000 mg kg⁻¹. Si comparamos las diferentes tipologías, en la zona ácida (tipos 1 y 2) se superan los valores críticos en un 39.6% del total de su superficie, mientras que en la zona carbonatada en el 21.0% de su superficie.

TIPOS	Hectáreas que superan el nivel máximo	% superficie total	% superficie de cada Tipo
1	139.1	5.4	46.6
2	105.9	4.1	32.5
3	175.9	6.8	29.3
4	66.2	2.6	7.6
5	123.6	4.8	26.2
Total	610.7	23.7	

Tabla 6.6.2 Superficie que supera los niveles críticos en plomo total en los primeros 10 cm del suelo.

Table 6.6.2 Surface exceeding the critical levels of total Pb in the upper 10 cm of the soil.

El análisis de correlaciones bivariadas entre las cantidades de plomo total (PbT) y las propiedades de los primeros 10 cm de los suelos, realizado tanto en el conjunto de los mismos como en los ácidos y básicos por separado (Tabla 6.6.3), pone de manifiesto que, en la totalidad de los suelos y en los suelos básicos, el PbT está positiva y significativamente relacionado con las formas amorfas de hierro (Fe_o) y con el azufre pirítico (Sp), y negativamente con el pH; mientras que en los ácidos está únicamente relacionado positiva y significativamente con el Sp y con el Fe_o. Este comportamiento es muy parecido al que presentaba el arsénico, coincidiendo también en no presentar relaciones significativas con las formas amorfas de aluminio (Al_o).

	Pb total		
	Todos	Ácidos	Básicos
pH	-0.388**	-	-0.581**
Fe _o	0.322**	0.501*	0.248*
Al _o	-	-	-
Sp	0.962**	0.927**	0.974**

Tabla 6.6.3 Coeficientes de correlación entre el Pb total y algunas propiedades de los suelos (** p<0.01; * p<0.05).

*Table 6.6.3 Correlation coefficients between total Pb and some soil properties (** p<0.01; * p<0.05).*

Con respecto a la contaminación total en todos los suelos, la regresión lineal entre ésta, expresada por la cantidad de azufre pirítico (Sp), y el PbT fue:

$$\text{PbT (mg kg}^{-1}\text{)} = 39.17 + 19.67 \text{ Sp (g kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.6.1]$$

de la que se deduce que el contenido en PbT de los suelos sin lodo es similar al valor medio de los suelos sin contaminar, indicando que la vía principal de contaminación por este metal fue la fase sólida del vertido, es decir, el lodo (Simón *et al.*, 1999). Así mismo, el contenido en plomo del lodo, si consideramos que su concentración media de Sp es de 450 g kg⁻¹, sería de 8.8 g kg⁻¹, dentro del rango de los valores medidos (entre 5.7 y 9.6 g kg⁻¹).

Si establecemos las regresiones múltiples entre el PbT y las formas amorfas de hierro (Fe_o), obtenemos las siguientes ecuaciones:

Suelos ácidos

$$\text{PbT (mg kg}^{-1}\text{)} = -29.41 + 192.34 \text{ Fe}_o \text{ (g kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.05) \quad [6.6.2]$$

Suelos básicos

$$\text{PbT (mg kg}^{-1}\text{)} = 120.90 + 81.72 \text{ Fe}_o \text{ (g kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.05) \quad [6.6.3]$$

que indican que el coeficiente de regresión del Fe_o en los suelos ácidos es casi 2.5 veces superior al de los suelos básicos.

Dado que, en los suelos básicos, la contaminación total está inversamente relacionada con el pH, el contenido en PbT de estos suelos también está inversa y significativamente relacionado con este parámetro:

$$\text{PbT (mg kg}^{-1}\text{)} = 4315.24 - 532.58 \text{ pH} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.6.4]$$

indicando que en los primeros 10 cm de los suelos básicos, el PbT disminuye aproximadamente en 532 mg kg⁻¹ por cada unidad que se incrementa el pH.

La distribución del PbT y Sp con la profundidad en los distintos tipos de suelos (Fig. 6.6.1) pone de relieve que, en líneas generales, las cantidades de plomo están estrechamente relacionadas con las cantidades de Sp presentes a cada profundidad.

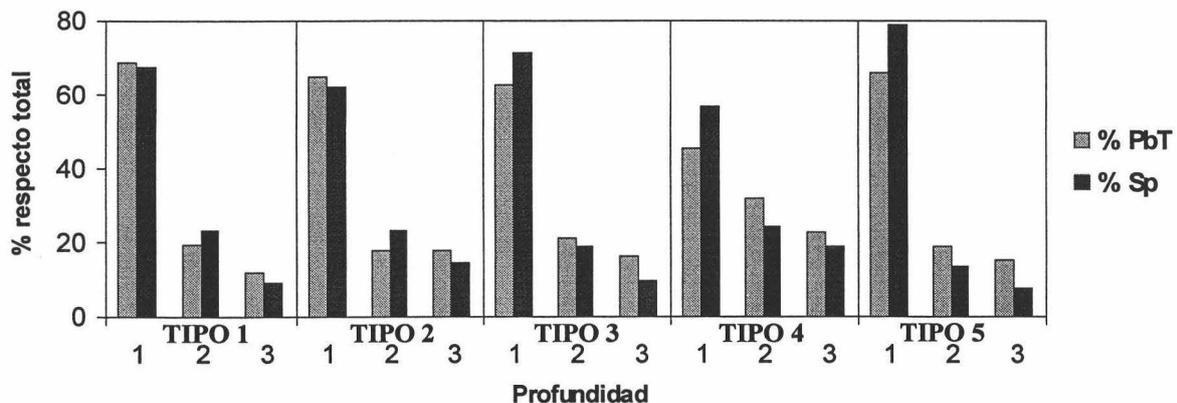


Figura 6.6.1 Porcentaje de plomo total y azufre pirítico en los tipos de suelos a cada profundidad con respecto al total del suelo (1= 0-10 cm, 2 = 10-30 cm, 3 = 30-50 cm).

Figure 6.6.1 Percentage of total lead and pyritic sulphur in soil types at each depth in relation to the total amount in soil (1= 0-10 cm, 2 = 10-30 cm, 3 = 30-50 cm).

En los suelos ácidos (tipos 1 y 2), el % de PbT es ligeramente superior al % de Sp en los primeros 10 cm, inferior entre 10-30 cm y de nuevo vuelve a ser superior entre 30-50 cm; comportamiento que podría indicar un cierto lavado de Pb en profundidad, al tiempo que un ascenso capilar desde los 10-30 cm hasta la superficie. En los suelos básicos, el lavado en profundidad es más acusado, siendo menor que el % de Sp en los primeros 10 cm y superior entre 10-50 cm,

La explicación de este mayor lavado en los suelos básicos ya se ha realizado en los metales anteriores, asociándolo tanto a las propiedades de los suelos como al clima. En los medios ácidos el ascenso capilar incrementa el Pb en los primeros 10 cm; mientras que en los medios básicos, este ascenso se reduce considerablemente por la precipitación del Pb en profundidad.

6.6.3 Formas de plomo extraíbles

Las diferentes formas de plomo, al igual que las de los otros elementos contaminantes, se extrajeron con agua (PbA), cloruro cálcico (PbCA), ácido acético (PbAC), oxálico-oxalato (PbOX) y EDTA (PbEDTA). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 6.6.4.

En el suelo total (primeros 50 cm), las máximas cantidades de plomo soluble (PbA) se obtienen en los suelos carbonatados tipos 3 y 4, siendo las diferencias entre ellos y el resto de suelos significativas. Por el contrario, en los suelos ácidos es donde se obtienen las mayores cantidades del PbCA, PbEDTA, PbOX y PbAC, siendo significativas las diferencias entre las distintas tipologías excepto en el caso del PbCA.

TIPO	prof.	PbA	PbCA	PbAC	PbOX	PbEDTA
1	1	0.323	4.003	41.165	17.923	149.287
	2	0.304	0.862	21.303	7.215	29.737
	3	0.402	0.705	7.803	4.123	13.386
	Total	0.347	1.428	19.875	8.120	47.107
2	1	0.364	3.553	43.985	6.171	92.064
	2	0.285	1.189	7.932	4.745	24.223
	3	0.190	0.419	10.167	4.553	21.293
	Total	0.263	1.354	16.037	4.953	36.619
3	1	0.585	0.488	31.594	5.364	82.996
	2	0.448	0.199	9.885	0.791	31.788
	3	0.688	0.732	8.665	1.492	29.528
	Total	0.571	0.470	13.739	1.986	41.126
4	1	0.741	1.615	20.295	2.107	55.208
	2	0.654	1.179	8.872	4.554	37.388
	3	1.103	0.479	7.107	4.013	26.555
	Total	0.851	0.986	10.451	3.848	36.619
5	1	0.173	0.805	11.558	5.654	37.857
	2	0.108	0.891	4.610	3.410	20.576
	3	0.138	0.826	4.200	2.214	15.942
	Total	0.133	0.848	5.835	3.380	22.179

Tabla 6.6.4 Valores medios en mg kg^{-1} de las diferentes formas de plomo extraídas.

Table 6.6.4 Mean values (mg kg^{-1}) of the different extracted forms of lead.

En relación con la profundidad, la cantidad de plomo soluble en agua (PbA), extraído con CaCl_2 (PbCA) y con oxálico-oxalato (PbOX), si bien tienden a concentrarse en superficie, especialmente en los suelos ácidos, se reparten más en profundidad que el PbAC y PbEDTA. En cualquier caso, las diferencias en profundidad no son significativas, excepto en el caso del PbAC en los suelos carbonatados de textura arcillosa (tipo 3).

Para intentar explicar las variaciones de las diferentes formas de plomo en los suelos, llevamos a cabo en los 10 primeros centímetros un análisis factorial de componentes principales con rotación ortogonal (normalización Varimax con Kaiser), con el fin de minimizar el número de variables con saturaciones altas para cada factor y simplificar así su interpretación. En la Tabla 6.6.5 se muestran los resultados obtenidos para los suelos ácidos y básicos.

En los suelos ácidos la variabilidad se explica en un 83% por cuatro factores. El primer factor, con un 40.2% de la varianza explicada, indica que todas las formas de plomo salvo las solubles en agua, se agrupan de forma directa con el plomo total y, por tanto, con la contaminación total (positivamente con el azufre pirítico). El segundo factor asocia los parámetros relacionados con la oxidación (óxidos, sulfatos y pH). El tercer factor agrupa los carbonatos, la arcilla y la capacidad de intercambio catiónico. El último factor relaciona con el mismo signo el plomo soluble en agua (PbA) y el cambiante (PbCA), y con signo contrario la materia orgánica.

	Factores (Suelos ácidos)				Factores (Suelos básicos)				
	1	2	3	4	1	2	3	4	5
PbT	0.931				0.929				
PbA				0.777			0.751		
PbCA	0.500			0.522				0.803	
PbAC	0.937				0.716				
PbOX	0.913								0.792
PbEDTA	0.837				0.775				
pH		-0.751			-0.765				
CaCO_3			0.796			0.566			
Arcilla			0.891			0.839			
CO				-0.716		0.601			
CIC			0.846			0.857			
Óxidos		0.911						-0.533	
Sp	0.930				0.931				
SO_4^{2-}		0.780							0.629
Var. exp.	40.2%	21.5%	11.9%	9.5%	28.4%	16.4%	11.4%	9.0%	8.1%

Tabla 6.6.5 Análisis factorial de componentes rotados para los 10 primeros centímetros de los suelos ácidos y básicos.

Table 6.6.5 Factorial analysis of rotated components in the upper 10 cm of acid and basic soils.

En los suelos carbonatados se aprecia un comportamiento diferente. El primer factor agrupa el contenido en PbT y, en general, la contaminación total (Sp con signo positivo y pH con negativo), con las cantidades de plomo extraíble con ácido acético (PbAC) y EDTA (PbEDTA). El segundo factor agrupa las propiedades relacionadas con la capacidad de intercambio catiónico y los carbonatos. El tercer factor aísla el plomo

soluble en agua (PbA) del resto de propiedades. El cuarto factor relaciona con diferente signo el plomo extraído con CaCl_2 (PbCA) y los óxidos amorfos del suelo, mientras que el último factor relaciona con igual signo los sulfatos y el plomo extraído con oxálico-oxalato (PbOX).

Para cuantificar estas relaciones, procedimos a realizar diferentes ecuaciones de regresión entre la cantidad de plomo extraído con los distintos reactantes y las propiedades de los suelos en los primeros 10 cm.

Plomo soluble en agua (PbA)

En los **suelos ácidos**, el plomo soluble en agua (PbA) está relacionado con la contaminación total y, por tanto, con las cantidades de plomo total (PbT), aunque las cantidades solubles son muy pequeñas (0.45 mg por cada gramo de plomo total).

$$\text{PbA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.00045 \text{ PbT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.6.5]$$

Al mismo tiempo que, por lo ya expuesto en otros metales, se relaciona inversa y linealmente con el pH:

$$\text{PbA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.71 - 0.07 \text{ pH} \quad (\text{p}<0.05) \quad [6.6.6]$$

revelando que por cada unidad que se incrementa el pH en estos suelos, las cantidades de plomo soluble disminuyen en 0.07 mg.

No aparecen relaciones significativas con ninguna otra propiedad de los suelos.

Si consideramos que el nivel tóxico de PbA es de 1 mg kg^{-1} (Ewers, 1991), la concentración de PbT a la que se alcanzaría dicho nivel sería superior a 2000 mg kg^{-1} , muy superior al nivel máximo de 500 mg kg^{-1} estimado por diferentes autores (Sheppard *et al.*, 1992; Godin, 1983).

En los **suelos básicos**, el contenido en PbA es ligeramente superior al de los suelos ácidos, ecuación [6.6.5]. La ecuación de regresión lineal fue:

$$\text{PbA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.00055 \text{ PbT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.05) \quad [6.6.7]$$

que pone de relieve que por cada g kg^{-1} de plomo presente en los suelos básicos, aparecen unos 0.55 mg kg^{-1} disueltos en agua.

No hay una relación con el pH en estos suelos básicos; por el contrario, aparecen relaciones significativas con los componentes del complejo de cambio (materia orgánica y arcilla), según la recta de regresión:

$$\text{PbA (mg kg}^{-1}\text{)} = 1.44 - 0.39 \text{ CO (\%)} - 0.01 \text{ arcilla (\%)} \quad (\text{p}<0.05) \quad [6.6.8]$$

en la que se aprecia que el Pb es fijado por el complejo de cambio del suelo, predominando claramente en este proceso la materia orgánica sobre los minerales de la arcilla.

En estos suelos, el nivel máximo de 1 mg kg^{-1} de PbA se alcanzaría para una concentración de PbT de 1800 mg kg^{-1} , muy superior también al nivel máximo estimado (500 mg kg^{-1}).

Plomo extraíble con CaCl_2 (PbCA)

En los **suelos ácidos**, al igual que el PbA, está relacionado linealmente con el PbT y con el pH:

$$\text{PbCA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.012 \text{ PbT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.6.9]$$

$$\text{PbCA (mg kg}^{-1}\text{)} = 21.40 - 3.10 \text{ pH} \quad (\text{p}<0.05) \quad [6.6.10]$$

Comparando el coeficiente de regresión de la ecuación [6.6.9] con el de la [6.6.5], se obtiene que menos del 4% del plomo extraíble con CaCl_2 es soluble en agua. Por otro lado, el PbCA disminuye en 3.1 mg por cada unidad que se incrementa el pH.

Cabe destacar que el PbCA no está significativamente relacionado, en los suelos ácidos, con la CIC ni con los parámetros que la condicionan. Aparece una relación significativa entre el PbCA y el PbA en los suelos ácidos:

$$\text{PbCA (mg kg}^{-1}\text{)} = 17.52 \text{ PbA (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.01) \quad [6.6.11]$$

que indica que aproximadamente el 5% del plomo extraíble con CaCl_2 es soluble en agua, muy próximo al estimado por las ecuaciones [6.6.5] y [6.6.9]. Por otra parte, si la concentración tóxica de PbA es de 1 mg kg^{-1} , la de PbCA sería de 17.5 mg kg^{-1} . Esta concentración, de acuerdo con la ecuación [6.6.9], se alcanzaría cuando el contenido en PbT fuese de 1500 mg kg^{-1} , muy superior también al estimado por otros autores.

En los **suelos básicos**, el plomo extraíble con CaCl_2 no se correlaciona con las cantidades de plomo total ni con ninguna de las propiedades de los suelos consideradas; únicamente en los suelos arcillosos de marisma (tipo 5) aparecen relaciones significativas con el plomo total:

$$\text{PbCA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.0012 \text{ PbT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.6.12]$$

que indica que, por cada gramo de plomo presente en los suelos arcillosos básicos, se extraen 1.2 mg con cloruro cálcico, 10 veces menos que en los suelos ácidos [6.6.9]; mientras que si lo comparamos con la ecuación [6.6.7] podemos suponer que el 45% de este plomo se encuentra soluble en agua.

En estos suelos de tipo 5 aparece también una clara relación inversa con el contenido en carbonato cálcico, que se traduce en la siguiente ecuación:

$$\text{PbCA (mg kg}^{-1}\text{)} = 2.53 - 0.13 \text{ CaCO}_3 (\%) \quad (\text{p}<0.01) \quad [6.6.13]$$

De acuerdo con la ecuación anterior, el poder de fijación de los carbonatos podría ser un factor decisivo en la inmovilización del Pb en los medios básicos y,

presumiblemente, el responsable de la ausencia de relaciones significativas entre las formas fácilmente cambiabiles y las propiedades de los suelos.

Plomo extraíble con ácido acético (PbAC)

Está relacionado con la contaminación total y, por tanto, con las cantidades de PbT, presentando diferencias significativas en función del carácter ácido o básico de los suelos. Las ecuaciones de regresión lineal fueron:

Suelos ácidos

$$\text{PbAC (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.092 \text{ PbT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.6.14]$$

Suelos básicos

$$\text{PbAC (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.044 \text{ PbT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.6.15]$$

que indican que en los suelos ácidos, la cantidad de plomo extraíble con ácido acético con relación al PbT es el doble de las extraídas en los suelos básicos.

En los suelos ácidos no aparece relación con ninguna otra de las propiedades consideradas, mientras que en los suelos básicos hay una clara relación inversa con el pH:

$$\text{PbAC (mg kg}^{-1}\text{)} = 222.26 - 26.82 \text{ pH} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.6.16]$$

Si consideramos que el PbAC es el biodisponible, el 9% del PbT en los suelos ácidos y el 4.5% en los básicos pasaría a la cadena trófica.

Plomo extraíble con EDTA (PbEDTA)

En todos los suelos está relacionado linealmente con la contaminación total en plomo, existiendo diferencias significativas entre los suelos ácidos y básicos que indican que, a igualdad de contaminación, el EDTA extrae casi 2.5 veces más plomo en los suelos ácidos que en los básicos.

Suelos ácidos

$$\text{PbEDTA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.257 \text{ PbT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.6.17]$$

Suelos básicos

$$\text{PbEDTA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.108 \text{ PbT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.6.18]$$

Al igual que ocurría con el ácido acético, el PbEDTA no se relaciona con otras propiedades de los suelos ácidos, mientras que en los suelos básicos aparece una clara relación inversa con el pH:

$$\text{PbEDTA (mg kg}^{-1}\text{)} = 506.20 - 59.70 \text{ pH} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.6.19]$$

Plomo extraíble con oxálico-oxalato (PbOX)

Al igual que el PbEDTA y PbAC, el plomo extraído con oxálico-oxalato está relacionado con el contenido en plomo total en los suelos ácidos. La ecuación de regresión lineal es:

$$\text{PbOX (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.025 \text{ PbT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.6.20]$$

No aparece relación alguna entre las cantidades de PbOX y el PbT en los suelos básicos. Tampoco se encuentran relaciones significativas con ninguna otra de las propiedades de los suelos, ya sean ácidos o básicos.

Por otro lado, este extractante parece ser el menos efectivo a la hora de solubilizar las formas de plomo retenidas en el suelo, ya que las concentraciones alcanzadas con respecto a los dos reactantes anteriores son claramente menores. Si consideramos que el oxálico-oxalato es capaz de solubilizar a los óxidos y extraer a los elementos adsorbidos por ellos, podríamos decir que únicamente el 2.5% del PbT es adsorbido por dichos óxidos; cantidad muy pequeña si la comparamos con el PbEDTA (26% del AsT en los suelos ácidos y 11% en los básicos).

6.6.4 Evolución de la contaminación de Pb en el tiempo

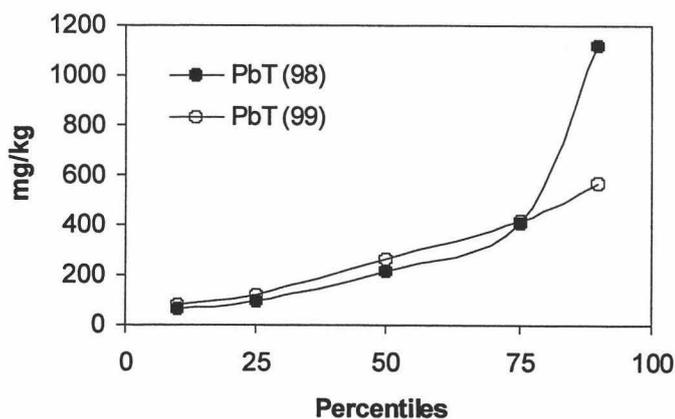
En este apartado comparamos la contaminación de Pb en los primeros 10 cm de los suelos muestreados inmediatamente después de la retirada de los lodos (año 1998), con los muestreados al año siguiente (1999), una vez llevadas a cabo labores de recuperación de los suelos afectados (fundamentalmente relimpieza de las áreas más contaminadas y encalado).

Plomo total

El contenido medio en PbT de todos los suelos disminuyó ligeramente en 1999 (161.7 mg kg⁻¹) con relación a 1998 (179.8 mg kg⁻¹), no siendo estas diferencias significativas y pudiendo ser atribuidas a la propia variabilidad del muestreo. No obstante, si comparamos los percentiles del contenido en PbT en ambos muestreos (Fig. 6.6.2), se aprecia que en 1999 hay una disminución significativa en el contenido en PbT únicamente en los suelos más contaminados (PbT > 500 mg kg⁻¹); la cual habría que atribuir a la relimpieza de los mismos.

Figura 6.6.2 Percentiles de PbT en los 10 primeros cm de los suelos en los dos muestreos.

Figure 6.6.2 Percentiles of PbT in the upper 10 cm of the soils in both sampling periods.



Si representamos gráficamente los valores medios para cada tipo de suelo y para cada profundidad (Fig. 6.6.3), se aprecian variaciones notables entre ellos. Así, en 1999 hay una disminución generalizada en el contenido en PbT en todos los tipos de suelos, excepto en los de tipo 2 y 4 en los que se incrementa claramente en los primeros 30 cm, y en los de tipo 5 en los que se incrementa ligeramente entre 30 y 50 cm; por lo que su comportamiento en el tiempo y la distribución en profundidad es muy similar al descrito en el caso del arsénico y se puede aplicar aquí lo descrito en aquel.

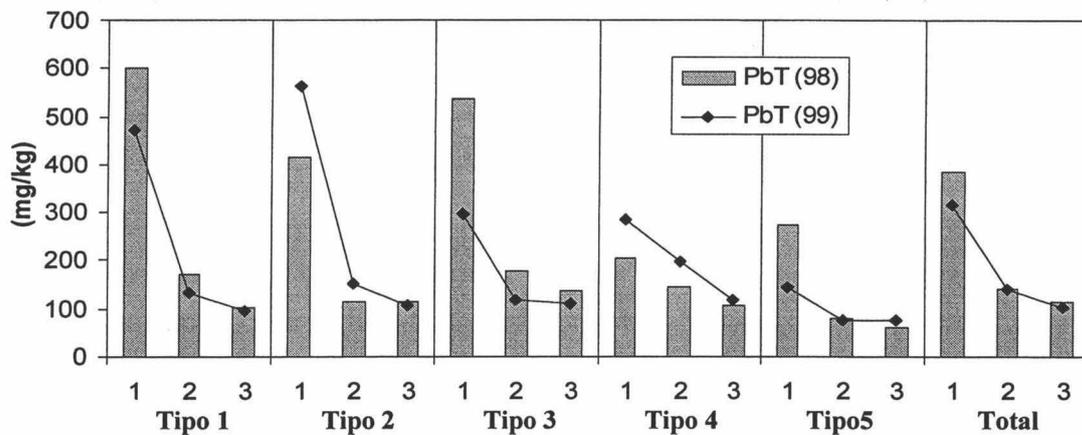


Figura 6.6.3 Contenidos medios de plomo total en los tipos de suelos a las tres profundidades y en los dos periodos de muestreo (1 = 0-10 cm, 2 = 10-30 cm, 3 = 30-50 cm).

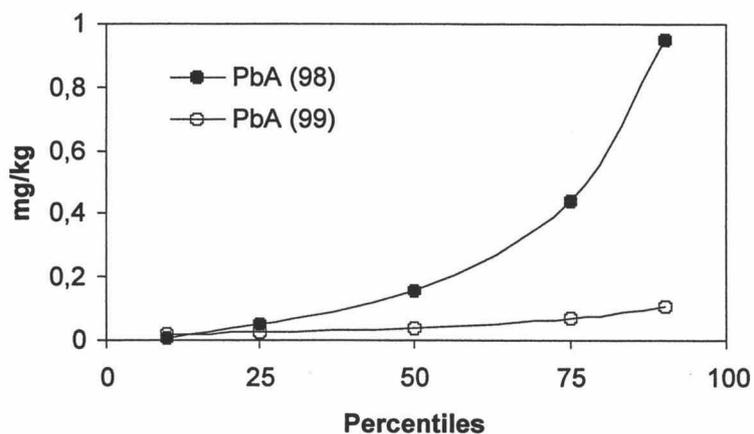
Figure 6.6.3 Mean values of total lead in the soil types at each depth and in both sampling periods (1 = 0-10 cm, 2 = 10-30 cm, 3 = 30-50 cm).

Plomo soluble en agua (PbA)

En líneas generales, si comparamos los percentiles de PbA en los 10 cm primeros de todos los suelos y en ambos muestreos (Fig. 6.6.4) se aprecian diferencias significativas en todos los casos.

Figura 6.6.4 Percentiles del Pb soluble en agua en los primeros 10 cm de todos los suelos en ambos muestreos.

Figure 6.6.4 Percentiles of water-soluble Pb in all soils in both periods.



Estas mismas diferencias significativas se aprecian si comparamos los distintos tipos de suelos (Fig. 6.6.5).

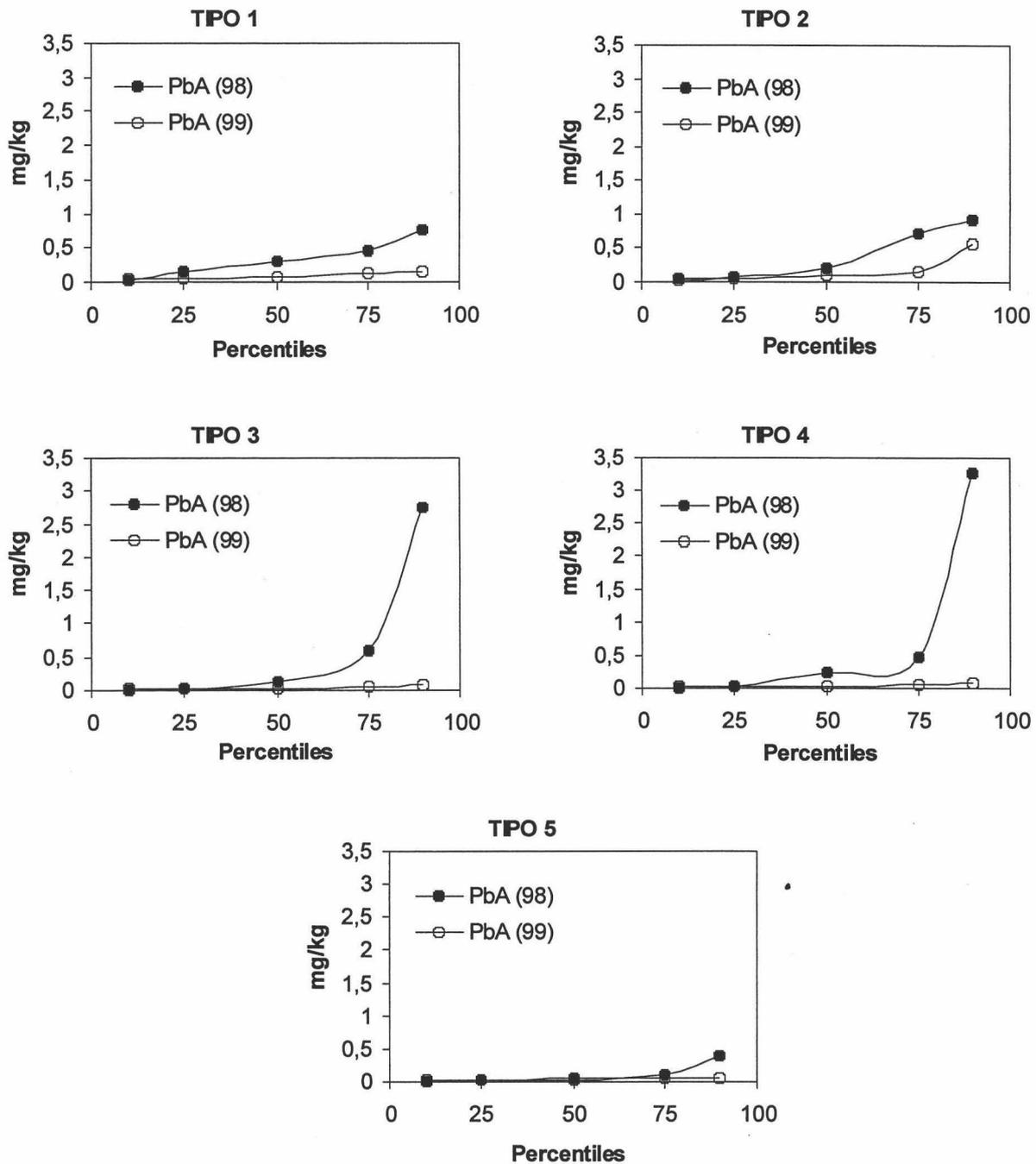


Figura 6.6.5 Percentiles del plomo soluble en agua en los primeros 10 cm de los distintos tipos de suelos en ambos muestreos.

Figure 6.6.5 Percentiles of water-soluble lead according to the soil types in both sampling periods.

La reducción en 1999 del PbA es clara en todas las tipologías, aunque en los suelos carbonatados este descenso es más acusado.

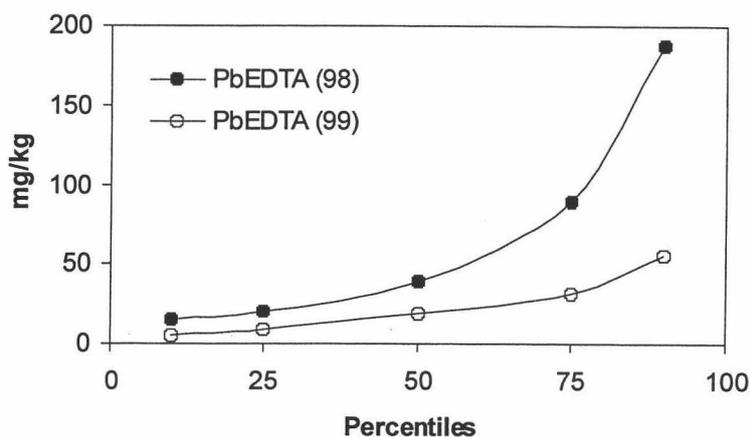
Plomo extraíble con EDTA (PbEDTA)

El estudio en este año se realizó, al igual que para las formas solubles en agua, comparando los primeros 10 cm del suelo. Observando los percentiles de todos los

suelos obtenidos en ambos muestreos (Fig. 6.6.6) se aprecia una disminución significativa en 1999 con relación a 1998.

Figura 6.6.6 Percentiles del plomo extraíble con EDTA en los primeros 10 cm de todos los suelos en ambas fechas.

Figure 6.6.6 Percentiles of EDTA-extractable lead in all soils in both periods.



Si comparamos las cantidades de PbEDTA en función del tipo de suelo y de la época de muestreo (Fig. 6.6.7), se pone de relieve que, a excepción de los suelos tipo 2, el Pb(EDTA) disminuye significativamente en 1999 prácticamente en todos los suelos, independientemente de su grado de contaminación inicial.

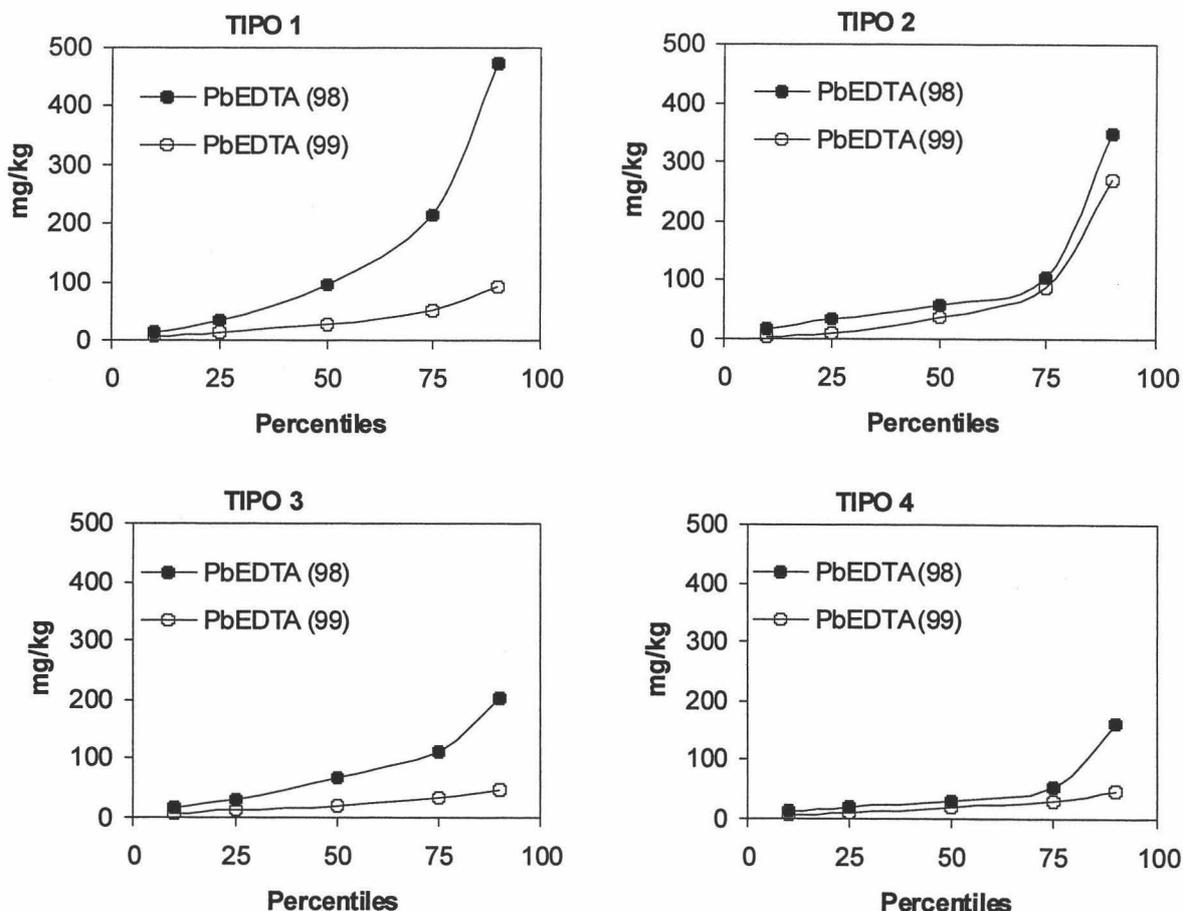


Figura 6.6.7 Percentiles del plomo extraíble con EDTA en los primeros 10 cm de los suelos en ambos muestreos.

Figure 6.6.7 Percentiles of EDTA-extractable lead according to the soil types in both sampling periods.

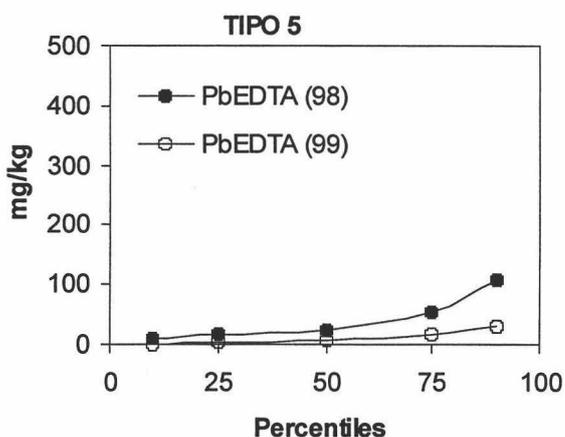


Figura 6.6.7 (continuación) Percentiles del plomo extraíble con EDTA en los primeros 10 cm de los suelos tipo 5 en ambos muestreos.

Figure 6.6.7 (continuation) Percentiles of EDTA extractable lead in soils type 5 in both sampling periods.

6.6.5 Relación de las formas de plomo con las propiedades de los suelos en 1999

Para llevar a cabo una comparación con los resultados obtenidos en 1998, se establecieron relaciones entre las formas solubles y extraíbles con EDTA y las propiedades de los suelos.

Así, en 1999, el PbA en los suelos ácidos y básicos está también relacionado linealmente con el contenido en PbT:

Suelos ácidos

$$\text{PbA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.00022 \text{ PbT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (p < 0.001) \quad [6.6.21]$$

Suelos básicos

$$\text{PbA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.00011 \text{ PbT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (p < 0.001) \quad [6.6.22]$$

En el caso de los suelos ácidos, se aprecia una reducción significativa del 50% entre el coeficiente de regresión de esta ecuación y la de 1998 (ecuación [6.6.5]), mientras que en los suelos básicos el descenso respecto la ecuación [6.6.7] es más acusado y llega al 80%. Por tanto, en 1999 difícilmente se puede alcanzar el nivel tóxico de 1 mg kg⁻¹; se necesitarían concentraciones de PbT superiores a 4000 mg kg⁻¹ que no se dan en los suelos.

En los suelos ácidos siguen apareciendo las relaciones del PbA con el pH, mostrando los coeficientes de regresión también una reducción cercana al 50% con respecto al año anterior (ecuación [6.6.6]):

$$\text{PbA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.29 - 0.03 \text{ pH} \quad (p < 0.05) \quad [6.6.23]$$

En cuanto a la cantidad de plomo extraído con EDTA (PbEDTA), como ocurría en 1998, está relacionada linealmente con el PbT y mantiene diferencias significativas en función del tipo de suelo:

Suelos ácidos

$$\text{Pb EDTA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.119 \text{ PbT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (p < 0.001) \quad [6.6.24]$$

Suelos básicos

$$\text{Pb EDTA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.075 \text{ PbT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (p < 0.001) \quad [6.6.25]$$

Si comparamos estas ecuaciones con la [6.6.17] y [6.6.18], se aprecia que las cantidades extraídas han descendido claramente en los suelos ácidos (más de un 50%), mientras que en los básicos este descenso, aunque significativo, es de sólo el 30%.

La relación que aparecía en 1998 entre el PbEDTA y el pH de los suelos básicos ha desaparecido al año siguiente, por lo que las cantidades extraídas se asocian únicamente a la contaminación total.

6.6.6 Superficie que supera los niveles críticos en PbT y PbA

Los niveles críticos se establecieron en 350 mg kg^{-1} (suelos de $\text{pH} < 7$) y 500 mg kg^{-1} (suelos de $\text{pH} > 7$) para el PbT (Sheppard *et al.*, 1992; Godin, 1983) y en 1 mg kg^{-1} para el PbA (Ewers, 1991). En 1999, los niveles críticos de PbT se superan en el 25% del total de superficie afectada por los lodos, por lo que no ha habido disminución con respecto al año anterior (23.7%); sí que hay una disminución en el porcentaje de la superficie altamente contaminada ($> 1000 \text{ mg kg}^{-1}$), que en 1999 representa el 3.4% frente al 10.6% del año anterior. Los niveles críticos para el PbA no se superan en ningún caso en 1999, mientras que en 1998 se superaban en el 9.6% del total de la superficie afectada por el vertido (Mapas 6.6.1 y 6.6.2).

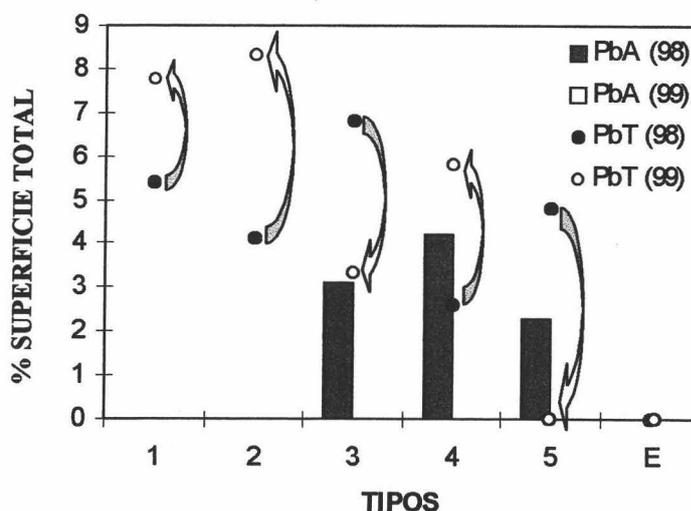


Figura 6.6.8 Superficie que supera los niveles críticos considerados para el PbA y el PbT en todos los suelos y en los dos períodos de muestreo (E: Entremuros).

Figure 6.6.8 Surface exceeding the critical levels of PbA and PbT in all soils and in both sampling periods (E: Entremuros).

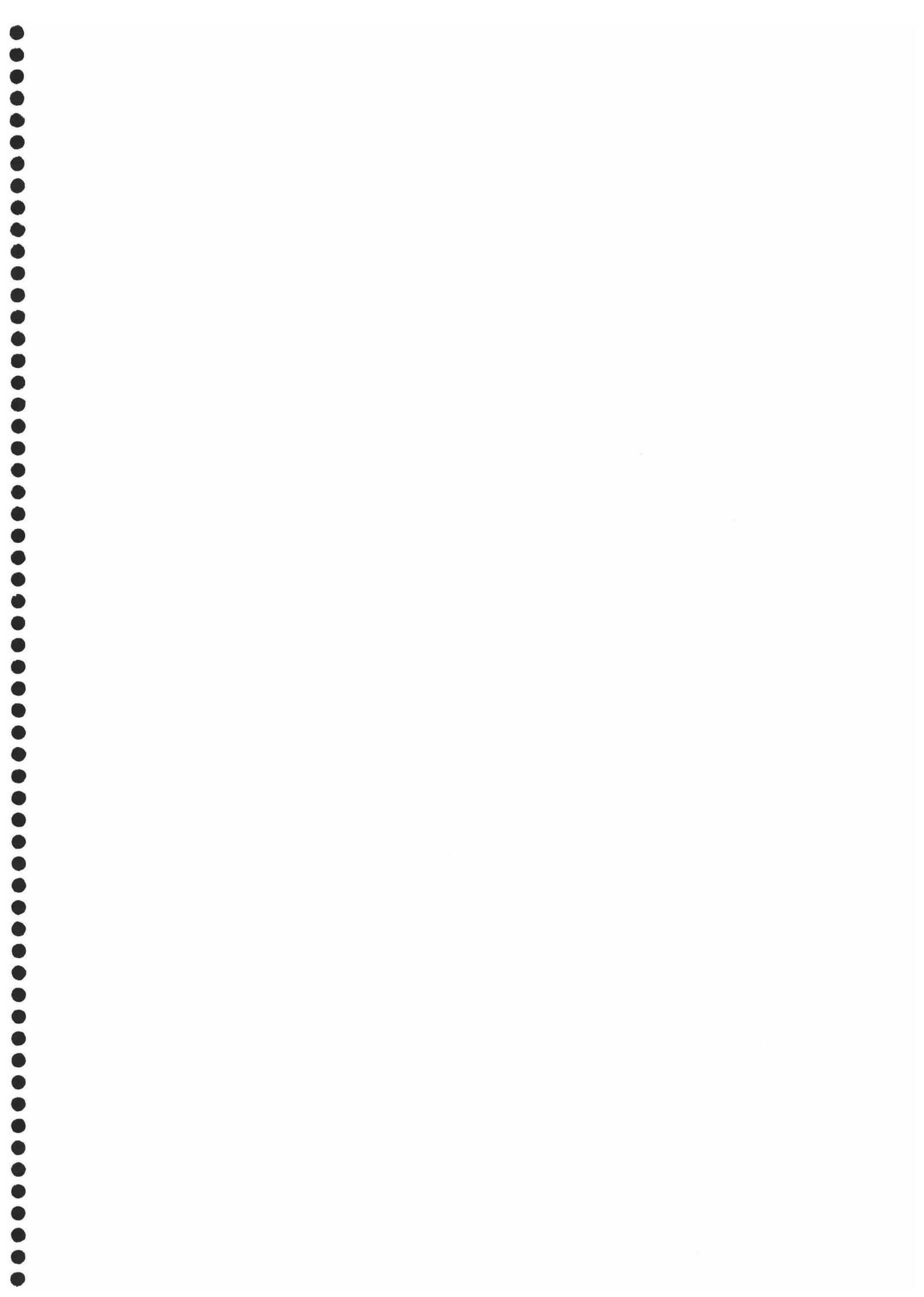
Si hacemos un análisis pormenorizado en función del tipo de suelo (Fig. 6.6.8), se aprecia que en 1999, si bien no ha habido una reducción del total de la superficie que supera el nivel máximo de PbT, si que hay un importante cambio en las distintas tipologías de suelos. Así, dicho porcentaje se incrementa claramente en los suelos ácidos (tipos 1 y 2) y en los básicos de textura arenosa; mientras que se reduce de forma muy considerable en los suelos carbonatados de textura franca y arcillosa (tipos 3 y 5 respectivamente). Con respecto al PbA, que en 1998 sólo superaba el nivel crítico en algunos sectores de los suelos carbonatados, en 1999 ya no supera dicho nivel en ningún punto. Cabe destacar los suelos de Entremuros (E), en los que no se superaban en 1998 ni se superan en 1999 los niveles críticos de PbT y PbA.

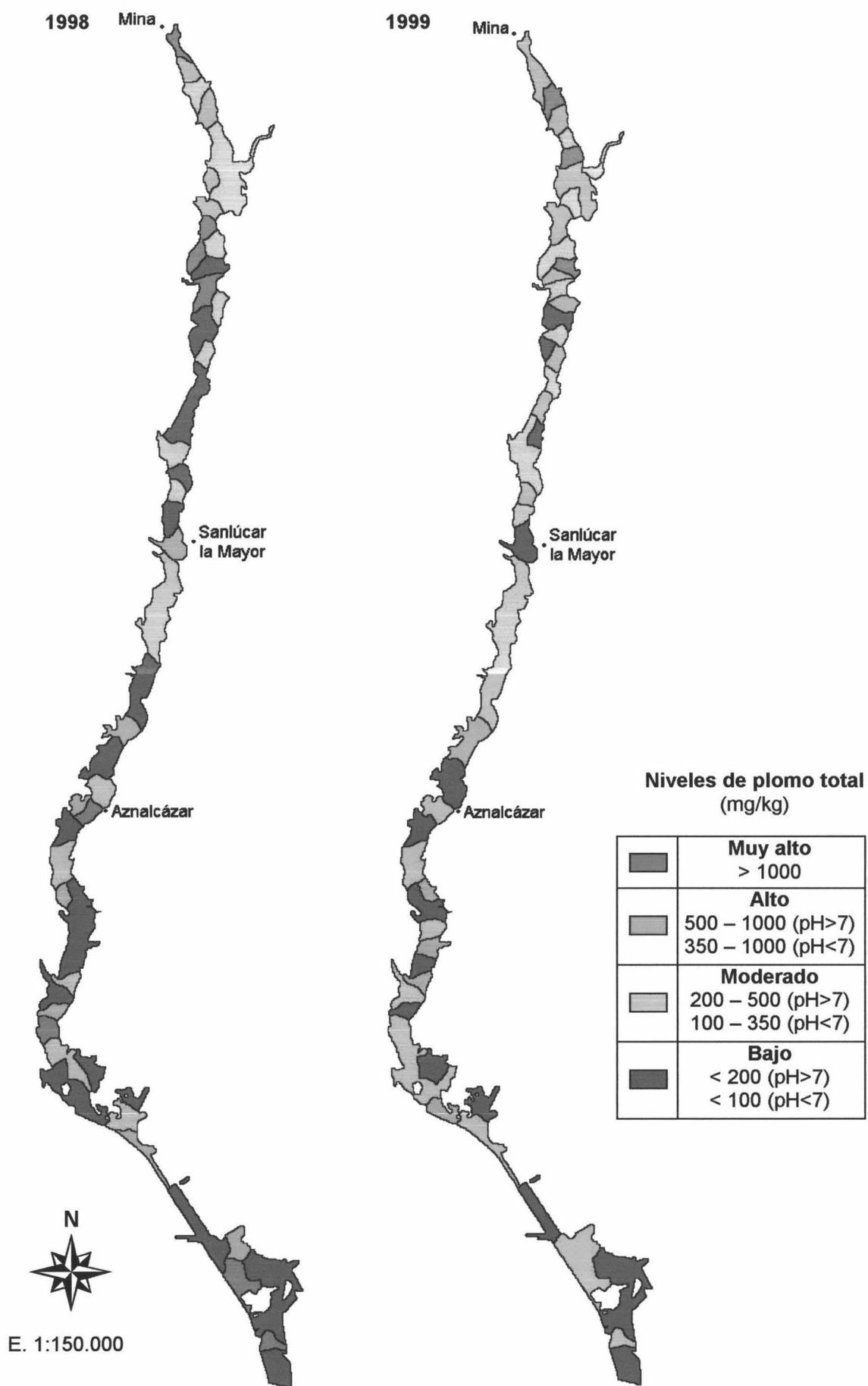
6.6.7 Conclusiones

1. En todos los suelos afectados por el vertido, el plomo total (PbT) se incrementó considerablemente con relación a los suelos no afectados, superando los niveles máximos permitidos en casi el 24% del total del área afectada. En los suelos ácidos esta contaminación se concentra en superficie, mientras que en los básicos tiende a distribuirse en profundidad, especialmente en los de textura arenosa (tipo 4)
 - *In all soil affected by the toxic spill, total lead (PbT) increased markedly in relation to unaffected soils, surpassing the maximum permitted levels in almost the 24% of the total affected area. In the acidic soils Pb concentrated in the first 10 cm, while in basic soils this element penetrated more in depth, especially in the sandy textured soils (type 4).*
2. El plomo total (PbT) está relacionado significativamente con los óxidos amorfos de hierro (Fe_o). El coeficiente de regresión del Fe_o en los suelos ácidos es casi 2.5 veces superior al de los suelos básicos.
 - *Total lead was significantly and directly related to amorphous iron oxides (Fe_o). The regression coefficient of Fe_o in the acidic soils was almost 2.5-fold higher than in basic soils.*
3. En todos los suelos, el plomo soluble en agua (PbA) y el extraíble con $CaCl_2$ (PbCA) están significativa y linealmente relacionados con la cantidad de plomo total (PbT), aunque las cantidades extraídas son ligeramente superiores en los suelos básicos. Por otra parte, en los suelos ácidos, ambas formas disminuyen al aumentar el pH. El PbA en los suelos básicos está relacionado con los parámetros relacionados con la capacidad de cambio (materia orgánica y arcilla).
 - *In all soils, total lead (PbT) was significantly and directly related to lead extractable with $CaCl_2$ (PbCA) and water (PbA). These two forms registered their highest values in basic soils. On the other hand, in acidic soils, these forms of lead decreased as the pH rose. PbA in basic soils was related to the organic matter and clay.*
4. Las cantidades de plomo extraídas con ácido acético (PbAC), oxálico-oxalato (PbOX) y EDTA (PbEDTA), están relacionadas únicamente con el plomo total; extrayendo mayores cantidades en los suelos ácidos. PbAC y PbEDTA también se

relacionan inversamente con el pH en los medios carbonatados. El EDTA es el extractante que solubiliza mayores cantidades de plomo, tanto en medio ácido como en básico.

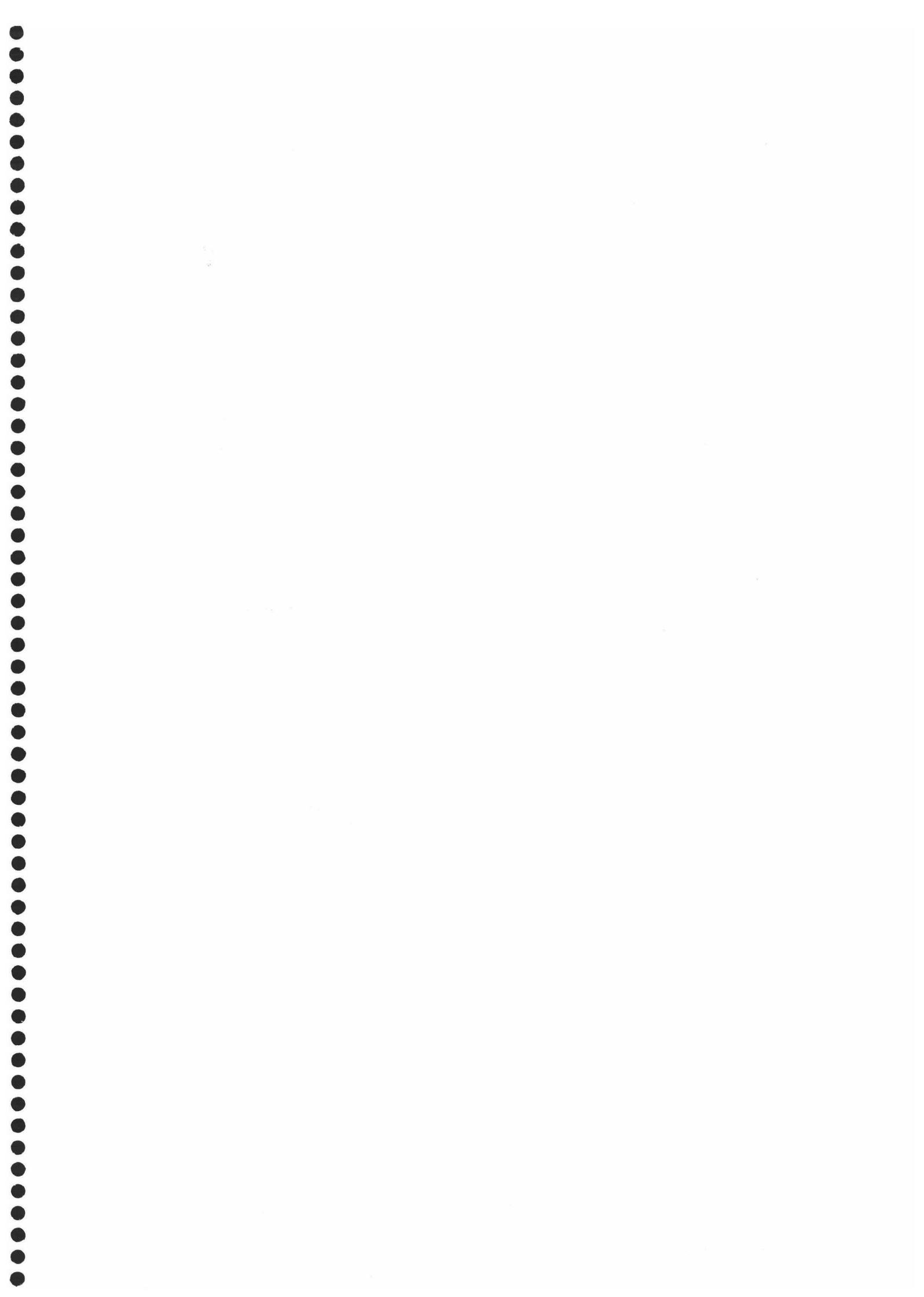
- *Lead extracted by acetic acid (PbAC), oxalic-oxalate (PbOX) and EDTA (PbEDTA), were related only to total lead, with significant higher values in acid soils. PbAC and PbEDTA were also inversely related to the pH in basic soils. EDTA was the product that get higher concentrations of lead, both in acidic and basic soils.*
- 5. Las labores de relimpieza llevadas a cabo en 1999, no redujeron el contenido en PbT de las zonas afectadas, superándose los valores críticos en la misma superficie que el año anterior. Las formas solubles en agua (PbA) se redujeron considerablemente en todos los sectores estudiados.
- *Second cleaning effort during 1999 did not reduce the content of PbT in the polluted areas, exceeding the critical levels in the same surface than the last year. Water-soluble lead (PbA) decreased significantly in all soil types.*
- 6. Con el tiempo, el plomo soluble y el extraído con EDTA se reducen considerablemente en relación al PbT en todos los suelos, lo que implica el paso a formas menos asimilables.
- *Water-soluble and EDTA-extracted lead substantially declined in all soils over time in relation to PbT, resulting in less available forms.*

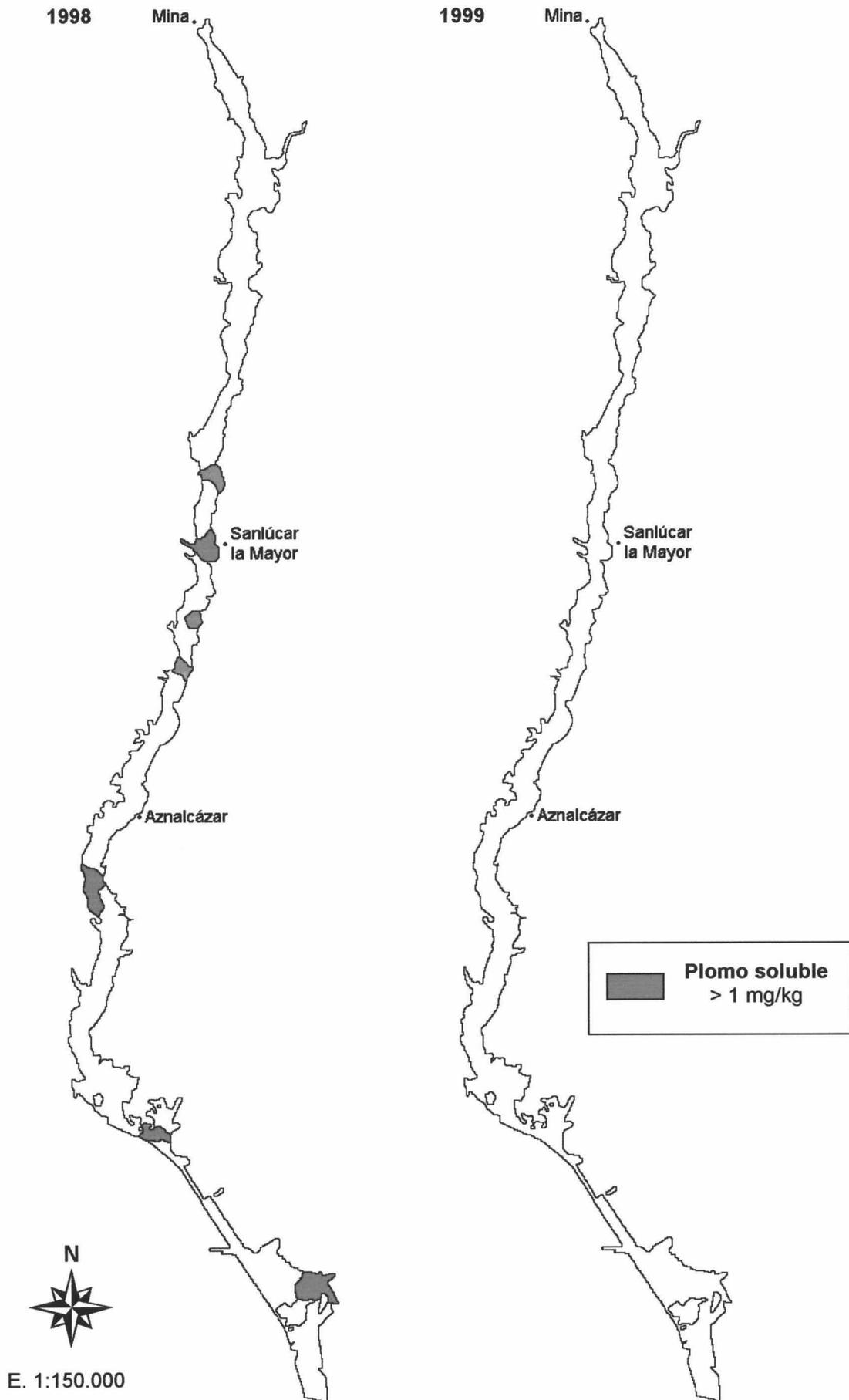




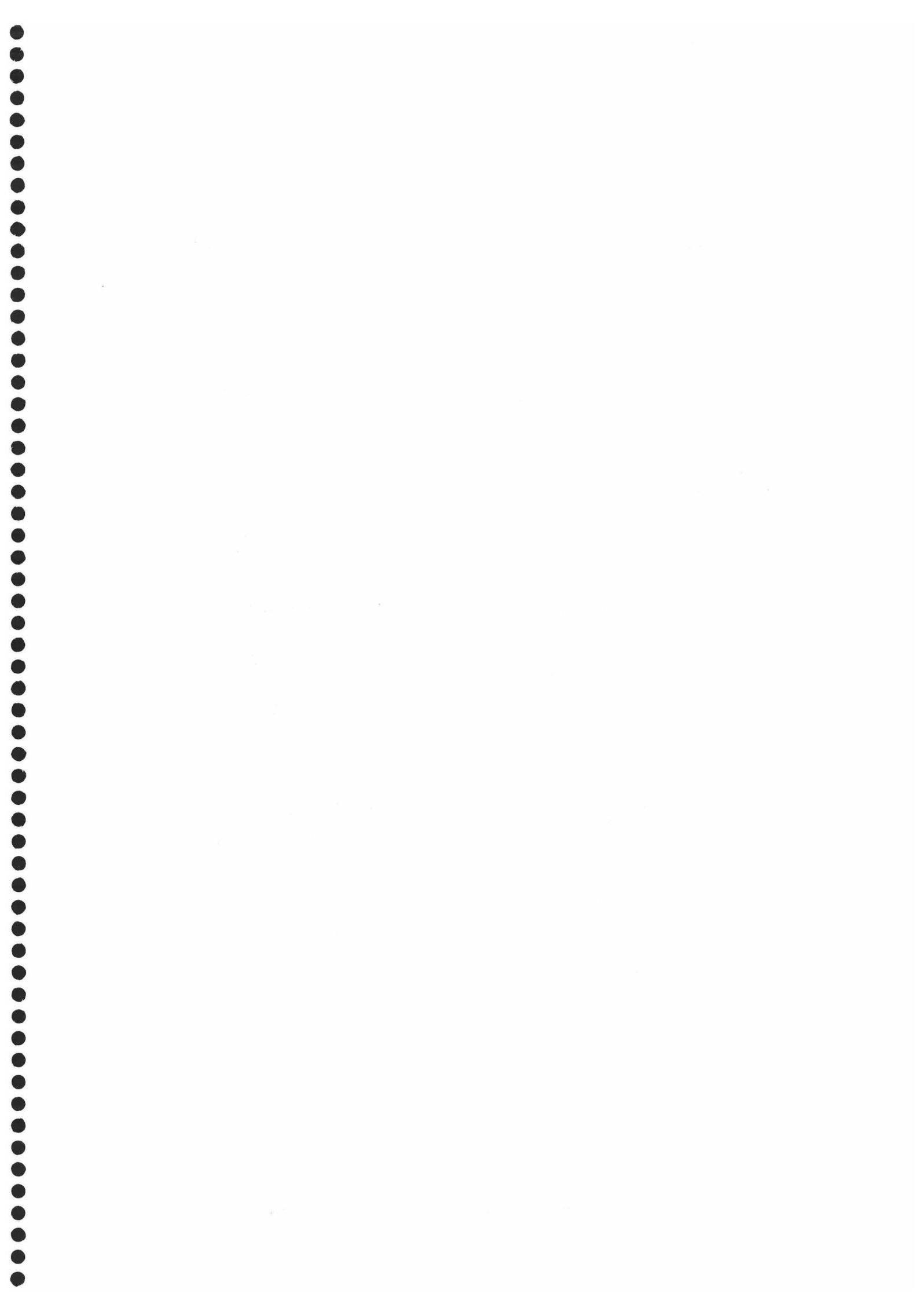
Mapa 6.6.1 Distribución del plomo total en los primeros 10 cm en ambas épocas de muestreo.

Map 6.6.1 Total lead distribution in the upper 10 cm in both sampling periods.





Mapa 6.6.2 Superficie de los suelos (0-10 cm) con valores de PbA $> 1 \text{ mg kg}^{-1}$ en ambos muestreos.
Map 6.6.2 Area of the soils (0-10 cm) with values of PbA $> 1 \text{ mg kg}^{-1}$ in both sampling periods.



6.7 TALIO Y SUS FORMAS

6.7.1 Introducción

El talio pertenece al grupo IIIA de la tabla periódica de los elementos y presenta dos estados de oxidación, Tl (I) y Tl (III), siendo la forma Tl^+ la más estable en suelos. Es un elemento raro en la corteza terrestre, con un peso atómico de 204.4 y una densidad de 11.85 g cm^{-3} . Se encuentra en forma muy dispersa, normalmente asociado a reemplazamientos isomórficos en minerales ricos en potasio (Day, 1963), aunque los escasos depósitos minerales existentes se asocian a los sulfuros, siendo la lorandita ($TlAsS_2$) la más frecuente; minerales como la jarosita ($KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$) pueden contener cantidades relativamente altas de talio. Por su elevada toxicidad es considerado como un contaminante potencial para el medioambiente.

No es esencial para las plantas ni para los animales, incluido el hombre y, aunque considerado tóxico, todavía no se conoce bien su comportamiento químico ni los efectos nocivos para los seres vivos. En el caso del hombre tiende a acumularse en diferentes órganos con la edad, y una ingesta de 600 mg de talio se considera letal, aunque el calcio puede interferir en su absorción (Pais y Benton, 1997). Las plantas tienen una sensibilidad variable, pero cantidades superiores a 20 mg kg^{-1} en el suelo se consideran tóxicas para determinados tipo de plantas y niveles de 1 mg kg^{-1} son citados como "límite tolerable recomendado en suelos agrícolas" (Hoffman *et al.*, 1982; Kabata-Pendias y Pendias, 1992)

Su concentración en la corteza terrestre es variable según el tipo de roca, siendo el rango entre 0.5 y 1.0 mg kg^{-1} el más frecuente (Smith y Carson, 1977). En suelos no contaminados, los niveles medios de este metal se encuentran entre 0.1 y 1.7 mg kg^{-1} (Baize, 1997). Éstos pueden elevarse considerablemente debido a la influencia antropogénica, principalmente por su uso en pesticidas, por la minería y por las emisiones de las fundiciones metálicas de Pb y Zn.

Es considerado un elemento móvil en suelos, aunque su solubilidad puede variar en función de las condiciones del medio. En condiciones fuertemente oxidantes el Tl^+ precipita como Tl^{3+} asociado a óxidos de hierro y manganeso (Smith y Carson, 1977). Es absorbido relativamente rápido por las plantas y presenta una buena correlación entre las cantidades presentes en el suelo y las concentraciones en las plantas, aunque su absorción está fuertemente influenciada por la presencia de K, con radio iónico similar. En este sentido Logan *et al.* (1984) observaron que una reducción del K de la solución favorece la movilidad y toxicidad del talio.

Hay poca información sobre la influencia de las propiedades de los suelos en las formas de talio. Los primeros trabajos citados indican que el Tl_2SO_4 es fuertemente fijado en los primeros 10 cm del suelo, resistiendo de esta forma el lavado hacia los horizontes inferiores (Crafts, 1934). El mismo autor resalta que, en suelos arcilloso-limosos, se pueden retener cantidades importantes de talio de forma inocua. En el proceso de alteración, se moviliza fácilmente junto con los metales alcalinos, aunque con frecuencia se fija por los minerales de la arcilla y los óxidos de hierro y manganeso amorfos (Kabata-Pendias y Pendias, 2001). También se cita la sorción del Tl por la materia orgánica, especialmente bajo condiciones reductoras (Edwards *et al.*, 1995)

6.7.2 Contenido total en talio (TIT)

En los suelos no contaminados próximos al área afectada, el contenido medio en talio es de 0.6 mg kg^{-1} , con un mínimo de 0.2 y un máximo de 0.9 mg kg^{-1} (Simón *et al.*, 1999); mientras que la contaminación elevó la concentración media en los 50 primeros centímetros de los suelos hasta 1.23 mg kg^{-1} . En el horizonte superficial (0-10 cm) la media sube a 2.67 mg kg^{-1} , oscilando entre los 0.33 y 19.29 mg kg^{-1} . En la tabla 6.7.1 se muestran las cantidades medias de talio total para los 5 tipos de suelos y a las 3 profundidades consideradas.

TIPOS	Profund.	Tl (mg kg^{-1})	Desv. Típ.	sig.
1	1	4.519	3.829	0.001
	2	1.252	1.346	
	3	0.724	0.504	
	Total	1.694	2.856	
2	1	2.819	3.751	0.050
	2	0.755	0.400	
	3	0.702	0.516	
	Total	1.147	2.278	
3	1	3.507	4.394	0.004
	2	1.223	1.476	
	3	0.839	0.515	
	Total	1.526	2.903	
4	1	1.456	1.394	0.002
	2	0.776	0.557	
	3	0.633	0.414	
	Total	0.855	0.963	
5	1	2.038	2.586	0.021
	2	0.859	0.247	
	3	0.681	0.172	
	Total	1.024	1.608	
Total	1	2.674	3.292	< 0.001
	2	0.980	0.958	
	3	0.760	0.620	
	Total	1.231	2.151	

Tabla 6.7.1 Valores medios de talio total por tipos de suelos y profundidad (sig.: grado de significación de las variaciones en profundidad).

Table 6.7.1 Mean values of total thallium in relation to soil type and depth (sig.: degree of significance of the variations with the depth).

En el total del suelo (primeros 50 cm), no aparecen diferencias significativas entre las distintas tipologías en cuanto a la contaminación en talio total (TIT), estando los valores medios comprendidos entre los 0.85 mg kg^{-1} de los suelos tipo 4 y los 1.69 mg kg^{-1} de los suelos ácidos tipo 1.

Con respecto a su distribución en el suelo, tiende a concentrarse en los primeros 10 cm y las diferencias con la profundidad son significativas ($p < 0.05$) en todos los tipos de suelos. La concentración media de la capa superficial (0-10 cm) de los suelos tipo 1, los más contaminados, presenta unos valores superiores a 4.5 mg kg^{-1} que decrecen bruscamente en profundidad. En los suelos tipo 3, los valores de la capa superficial están por encima de los 3.5 mg kg^{-1} , mientras que los suelos menos contaminados

presentan unos valores medios superficiales inferiores a 3 mg kg^{-1} (suelos tipo 2 y 5) y a 1.5 mg kg^{-1} (suelos tipo 4), en los que también decrecen claramente las concentraciones en profundidad.

Si consideramos únicamente los primeros 10 cm del suelo y establecemos los niveles máximos permitidos para suelos agrícolas en 5 mg kg^{-1} para todos los tipos de suelos (Baize, 1997), la contaminación superó dichos niveles en el 14.1% del total de superficie afectada por los lodos (Tabla 6.7.2), lo que supone un total de 363.2 ha (mapa 6.7.1), de las que 198.5 ha (7.7%) superan los límites de 10 mg kg^{-1} . Si comparamos las diferentes tipologías, en la zona ácida (tipos 1 y 2) se superan los valores críticos en un 24.4% del total de su superficie, mientras que en la zona carbonatada en el 14.5% de su superficie.

TIPOS	Hectáreas que superan el nivel máximo	% superficie total	% superficie de cada Tipo
1	97.9	3.8	32.8
2	51.5	2.0	15.9
3	61.8	2.4	10.3
4	67.0	2.6	7.6
5	85.0	3.3	18.0
Total	363.2	14.1	

Tabla 6.7.2 Superficie afectada en los primeros 10 cm por la contaminación en talio total.

Table 6.7.2 Surface exceeding the critical levels of total Tl in the upper 10 cm of the soils.

El análisis de correlaciones bivariadas entre las cantidades de talio total (TIT) y las propiedades de los primeros 10 cm de los suelos, realizado tanto en el conjunto de los mismos como en los ácidos y básicos por separado (Tabla 6.7.3), pone de manifiesto que, en la totalidad de los suelos y en los suelos básicos, el TIT está positiva y significativamente relacionado con las formas amorfas de hierro (Fe_o) y con el azufre pirítico (Sp), y negativamente con el pH; mientras que en los ácidos está únicamente relacionado positiva y significativamente con el Sp y con el Fe_o . No hay relaciones significativas con las formas amorfas de aluminio (Al_o).

	Tl total		
	Todos	Ácidos	Básicos
pH	-0.374**	-	-0.589**
Fe_o	0.314**	0.450*	0.241*
Al_o	-	-	-
Sp	0.966**	0.960**	0.973**

Tabla 6.7.3 Coeficientes de correlación entre el Tl total y algunas propiedades de los suelos (** $p < 0.01$; * $p < 0.05$).

*Table 6.7.3 Correlation coefficients between total Tl and some soil properties (** $p < 0.01$; * $p < 0.05$).*

Con respecto a la contaminación total en todos los suelos, la regresión lineal entre ésta, expresada por la cantidad de azufre pirítico (Sp), y el TIT fue:

$$\text{TIT (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.099 + 0.159 \text{ Sp (g kg}^{-1}\text{)} \quad (p < 0.001) \quad [6.7.1]$$

de la que se deduce que el contenido en TIT de los suelos sin lodo es algo superior al valor medio medido en los suelos sin contaminar; lo que podría ser debido a la contaminación previa por las aguas ácidas del vertido (Simón *et al.*, 1999) y a la

contaminación por las aguas ácidas procedentes de la oxidación de los lodos antes de su retirada, sin descartar que ya existiese una contaminación en este metal previa al vertido. En cualquier caso, este tipo de contaminación es menor que en el caso del Cd, Zn y Cu. Así mismo, el contenido en talio del lodo, si consideramos que su concentración media de Sp es de 450 g kg^{-1} , sería de 0.07 g kg^{-1} , dentro del rango de los valores medidos (entre 0.05 y 0.07 g kg^{-1}).

Si establecemos las regresiones múltiples entre el TIT y las formas amorfas del hierro (Fe_o), obtenemos las siguientes ecuaciones:

Suelos ácidos

$$\text{TIT (mg kg}^{-1}\text{)} = -0.154 + 1.342 \text{ Fe}_o \text{ (g kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.05) \quad [6.7.2]$$

Suelos básicos

$$\text{TIT (mg kg}^{-1}\text{)} = 1.053 + 0.474 \text{ Fe}_o \text{ (g kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.05) \quad [6.7.3]$$

por lo que el coeficiente de regresión del Fe_o en los suelos ácidos es casi 3 veces mayor que en los suelos básicos.

Dado que, en los suelos básicos, la contaminación total está inversamente relacionada con el pH, el contenido en TIT de estos suelos también está inversa y significativamente relacionado con este parámetro:

$$\text{TIT (mg kg}^{-1}\text{)} = 26.406 - 3.226 \text{ pH} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.7.4]$$

poniendo de relieve que, en los primeros 10 cm de los suelos básicos, el TIT disminuye aproximadamente en 3.2 mg kg^{-1} por cada unidad que se incrementa el pH.

La distribución del TIT y Sp con la profundidad en los distintos tipos de suelos (Fig. 6.7.1) pone de relieve que, en los primeros 10 cm de los suelos ácidos (tipos 1 y 2), el % de TIT es ligeramente superior al % de Sp, inferior entre 10-30 cm y de nuevo vuelve a ser superior entre 30-50 cm; comportamiento que indica un cierto lavado de Tl en profundidad, al tiempo que un ascenso capilar desde los 10-30 cm hasta la superficie.

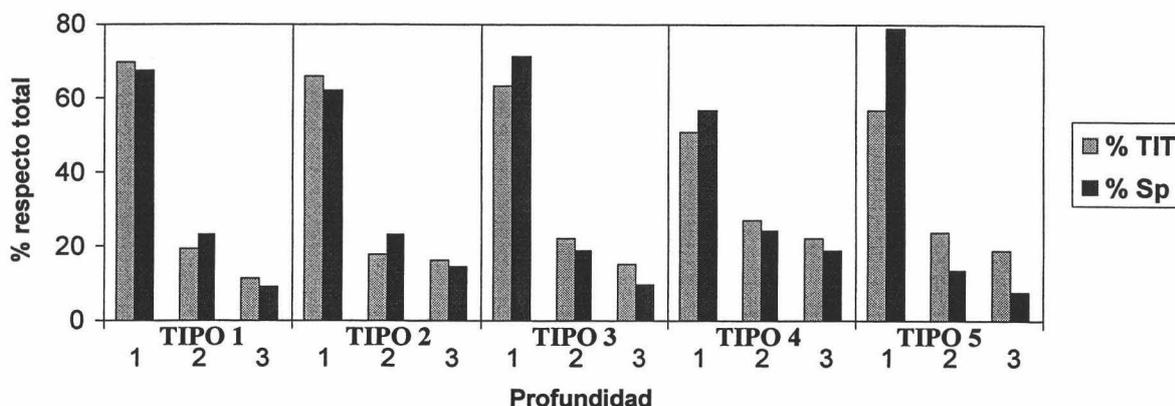


Figura 6.7.1 Porcentaje de talio total y azufre pirítico en cada tipo de suelo y a cada profundidad con respecto al total del suelo (1= 0-10 cm, 2 = 10-30 cm, 3 = 30-50 cm).

Figure 6.7.1 Percentage of total thallium and pyritic sulphur in the soil types at each depth in relation to the total amount in soil (1= 0-10 cm, 2 = 10-30 cm, 3 = 30-50 cm).

En los suelos básicos, el lavado en profundidad es más acusado, siendo menor que el % de Sp que el de TIT en los primeros 10 cm, y superior entre 10-50 cm, especialmente en los suelos de tipo 5.

La explicación de este mayor lavado en profundidad del Tl en los suelos básicos es equivalente a la realizada para el resto de los elementos y se relaciona con las diferencias en la solubilidad entre los medios ácidos y los básicos, la precipitación y reparto en profundidad en los medios carbonatados, y la fuerte ascensión capilar de la solución del suelo bajo las condiciones climáticas de la zona.

6.7.3 Formas de talio extraíbles

Las diferentes formas de talio, al igual que las de los otros elementos contaminantes, se extrajeron con agua (TIA), cloruro cálcico (TICA), ácido acético (TIAC), oxálico-oxalato (TIOX) y EDTA (TIEDTA). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 6.7.4

En el suelo total (primeros 50 cm), las máximas cantidades de talio soluble (TIA) se obtienen en los suelos carbonatados de textura arenosa (tipo 4), y las extraíbles con CaCl_2 (TICA) se obtienen en los suelos carbonatados de textura arcillosa (tipos 3 y 5), aunque las diferencias no son significativas entre ellos. Los otros extractantes sí presentan diferencias significativas entre las distintas tipologías. Así, en los suelos ácidos de textura franca (tipo 1), es donde se obtienen las mayores cantidades de TIAC y TIOX, mientras que el TIEDTA presenta valores significativamente mayores en los suelos carbonatados (tipos 3, 4 y 5).

TIPO	prof.	TIA	TICA	TIAC	TIOX	TIEDTA
1	1	0.0010	0.008	0.033	0.762	0.065
	2	0.0003	0.002	0.092	0.305	0.032
	3	0.0005	0.004	0.060	0.272	0.017
	Total	0.0005	0.004	0.067	0.383	0.033
2	1	0.0011	0.018	0.025	0.124	0.056
	2	0.0013	0.013	0.032	0.267	0.068
	3	0.0020	0.004	0.009	0.187	0.051
	Total	0.0015	0.010	0.021	0.206	0.059
3	1	0.0018	0.049	0.033	0.312	0.148
	2	0.0012	0.033	0.045	0.212	0.055
	3	0.0011	0.020	0.028	0.190	0.052
	Total	0.0013	0.031	0.036	0.223	0.073
4	1	0.0021	0.015	0.036	0.236	0.084
	2	0.0031	0.009	0.060	0.172	0.071
	3	0.0022	0.009	0.033	0.153	0.066
	Total	0.0025	0.010	0.045	0.177	0.072
5	1	0.0012	0.065	0.052	0.342	0.159
	2	0.0012	0.045	0.042	0.266	0.120
	3	0.0008	0.037	0.050	0.211	0.136
	Total	0.0010	0.046	0.047	0.259	0.134

Tabla 6.7.4 Valores medios en mg kg^{-1} de las diferentes formas de talio extraídas.

Table 6.7.4 Mean values (mg kg^{-1}) of the different extracted forms of thallium.

En relación con la profundidad, a diferencia del resto de elementos, ninguna de las formas de talio presenta diferencias significativas en superficie con respecto a la profundidad, mostrando en general un reparto bastante uniforme o incluso un incremento en superficie.

Para intentar explicar las variaciones en la distribución de las diferentes formas de talio en los suelos, llevamos a cabo en los 10 primeros centímetros un análisis factorial de componentes principales con rotación ortogonal (normalización Varimax con Kaiser), con el fin de minimizar el número de variables con saturaciones altas para cada factor y simplificar así su interpretación. En la tabla 6.7.5 se muestran los resultados obtenidos para los suelos ácidos y básicos.

En los suelos ácidos la variabilidad se explica en un 84% por cinco factores. El primer factor asocia las cantidades de talio extraídas con ácido acético y oxálico-oxalato, con signo negativo a las extraídas con EDTA, y relacionando todas ellas con la oxidación de los lodos (óxidos, sulfatos y pH). El segundo factor asocia las cantidades totales (TIT), con el lodo (Sp). Las formas solubles en agua y las extraídas con CaCl₂ y EDTA se agrupan en el cuarto factor. El resto de propiedades de los suelos se agrupan entre los otros dos factores; en el tercer factor se asocian el CaCO₃, la arcilla y la CIC, y en el quinto la materia orgánica y la CIC.

	Factores (Suelos ácidos)					Factores (Suelos básicos)				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
TIT		0.914				0.963				
TIA				0.851				0.805		
TICA				0.735						-0.586
TIAC	0.640								-0.715	
TIOX	0.551							0.623		
TIEDTA	-0.470			0.513		0.684				
pH	-0.732					-0.590		-0.664		
CaCO ₃			0.887						0.718	
Arcilla			0.832				0.779			
CO					0.919		0.755			
CIC			0.681		0.662		0.857			
Óxidos	0.783									-0.572
Sp		0.917				0.924				
SO ₄ ²⁻	0.794									0.739
Var. exp	28.6%	24.5%	13.8%	9.7%	7.5%	22.3%	17.2%	10.8%	10.0%	8.0%

Tabla 6.7.5 Análisis factorial de componentes rotados para los 10 primeros centímetros de los suelos ácidos y básicos.

Table 6.7.5 Factorial analysis of rotated components in the upper 10 cm of acid and basic soils.

En los suelos carbonatados se aprecia un comportamiento diferente. El primer factor agrupa el contenido en TIT y, en general, la contaminación total (Sp con signo positivo y pH con negativo), con las cantidades de talio extraíbles con EDTA. El segundo factor agrupa los parámetros relacionados con el complejo de cambio. El tercer factor relaciona el talio soluble en agua y el extraído con oxálico-oxalato negativamente con el pH. El talio extraíble con ácido acético se sitúa en el cuarto factor, asociado con

distinto signo con el carbonato cálcico. Finalmente, en el último factor se asocia el talio extraíble con CaCl_2 con el mismo signo que los óxidos y distinto que los sulfatos.

Para cuantificar estas relaciones, procedimos a realizar diferentes ecuaciones de regresión entre la cantidad de talio extraído con los distintos reactantes y las propiedades de los suelos en los primeros 10 cm.

Talio soluble en agua (TIA)

En los **suelos ácidos**, el talio soluble en agua (TIA) está sólo relacionado significativamente con la contaminación total y, por tanto, con las cantidades de talio total (TIT), aunque las cantidades solubles son muy pequeñas (0.14 mg por cada gramo de talio total)

$$\text{TIA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.00014 \text{ TIT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.05) \quad [6.7.5]$$

En los **suelos básicos**, el contenido en TIA es superior al de los suelos ácidos. De hecho, si establecemos su relación con el TIT se obtiene la ecuación:

$$\text{TIA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.00027 \text{ TIT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.01) \quad [6.7.6]$$

que pone de relieve que por cada gramo de talio presente en los suelos básicos, aparecen 0.27 mg disueltos en agua, casi 2 veces más que en los suelos ácidos (ecuación [6.7.5])

Aparece también una relación inversa con el pH, en la que se aprecia una disminución de casi 0.002 mg por cada unidad que se incrementa el pH.

$$\text{TIA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.0153 - 0.0018 \text{ pH} \quad (\text{p}<0.01) \quad [6.7.7]$$

Existe también una clara relación inversa con la fracción fina del suelo, fundamentalmente con la arcilla, reduciéndose las cantidades solubles en 0.0005 mg por cada 10% de incremento en arcilla.

$$\text{TIA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.00326 - 0.00005 \text{ arcilla (\%)} \quad (\text{p}<0.05) \quad [6.7.8]$$

Talio extraíble con CaCl_2 (TICA)

En los **suelos ácidos**, al igual que el TIA, sólo está relacionado con el talio total (TIT). La ecuación de regresión lineal fue:

$$\text{TICA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.00187 \text{ TIT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.07) \quad [6.7.9]$$

Comparando el coeficiente de regresión de esta ecuación con el de la [6.7.5], se obtiene que aproximadamente el 8% del talio extraíble con CaCl_2 es soluble en agua.

En los **suelos básicos**, el talio cambiante no está significativamente relacionado con el TIT, pero mantiene una relación significativa con las fracciones minerales más

finas (limo y arcilla), indicando que es adsorbido fundamentalmente por estas fracciones:

$$\text{TICA (mg kg}^{-1}\text{)} = -0.0422 + 0.0013 \text{ limo fino más arcilla (\%)} \quad (\text{p}<0.05) \quad [6.7.10]$$

Talio extraíble con ácido acético (TIAC)

Está relacionado únicamente con la contaminación total y, por tanto, con las cantidades de TIT, no presentando diferencias significativas en función del carácter ácido o básico de los suelos. La ecuación de regresión lineal que relaciona ambos parámetros fue:

$$\text{TIAC (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.0062 \text{ TIT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.7.11]$$

que indica que en todos los suelos, la cantidad de talio extraíble con ácido acético está en torno al 0.6% del talio total.

Talio extraíble con EDTA (TIEDTA)

En todos los suelos está relacionado linealmente con la contaminación total en talio, existiendo diferencias significativas entre los suelos ácidos y básicos que indican que, a igualdad de contaminación, el EDTA extrae casi 3.5 veces más talio en los suelos básicos que en los ácidos.

Suelos ácidos

$$\text{TIEDTA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.00985 \text{ TIT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.7.12]$$

Suelos básicos

$$\text{TIEDTA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.03435 \text{ TIT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.7.13]$$

Talio extraíble con oxálico-oxalato (TIOX)

Al igual que el TIAC, el talio extraído con oxálico-oxalato está relacionado con el contenido en talio total, sin presentar diferencias significativas entre los suelos ácidos y básicos. La ecuación de regresión lineal es:

$$\text{TIOX (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.0552 \text{ TIT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.7.14]$$

que indica que en todos los suelos, el oxálico-oxalato es el reactante capaz de extraer mayores cantidades de talio (5.5% respecto del total). Si aceptamos que el oxálico-oxalato disuelve los óxidos, podemos decir que éstos fijan casi un 6% del Tl total presente en el suelo.

6.7.4 Evolución de la contaminación de Tl en el tiempo

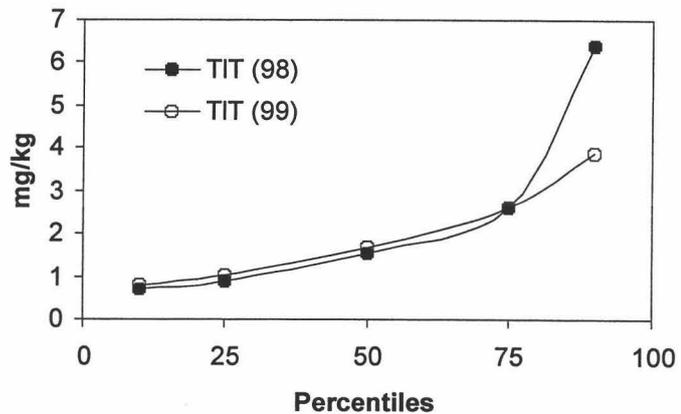
En este apartado comparamos la contaminación de Tl en los primeros 10 cm de los suelos muestreados inmediatamente después de la retirada de los lodos (año 1998), con los muestreados al año siguiente (1999), una vez llevadas a cabo labores de recuperación de los suelos afectados (fundamentalmente limpieza de las áreas más contaminadas y encalado).

Talio total

El contenido medio en TIT de todos los suelos se mantiene con valores similares en 1999 (1.231 mg kg^{-1}) con relación a 1998 (1.230 mg kg^{-1}), no apreciándose un descenso generalizado en toda la zona analizada en su conjunto. No obstante, si comparamos los percentiles del contenido en TIT en ambos muestreos (Fig. 6.7.2), se aprecia que en 1999 hay una disminución significativa en el contenido en TIT en los suelos más contaminados ($\text{TIT} > 2.6 \text{ mg kg}^{-1}$).

Figura 6.7.2 Percentiles de TIT en los 10 primeros cm de los suelos en los dos muestreos.

Figure 6.7.2 Percentiles of TIT in the upper 10 cm of the soils in both periods.



Si representamos gráficamente los valores medios para cada tipo de suelo y para cada profundidad (Fig. 6.7.3), se aprecian variaciones notables entre ellos.

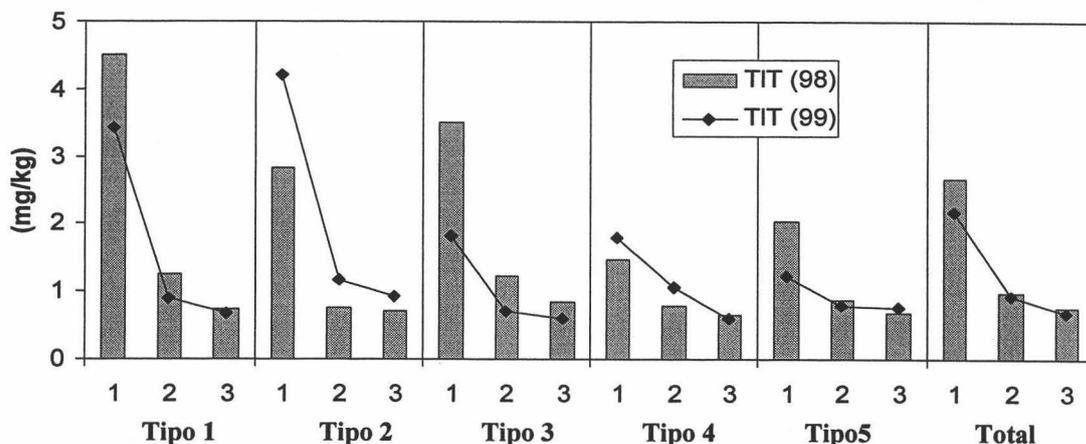


Figura 6.7.3 Contenidos medios de talio total en los tipos de suelos a las tres profundidades y en los dos periodos de muestreo (1 = 0-10 cm, 2 = 10-30 cm, 3 = 30-50 cm).

Figure 6.7.3 Mean values of total thallium in the soil types at each depth and in both sampling periods (1 = 0-10 cm, 2 = 10-30 cm, 3 = 30-50 cm).

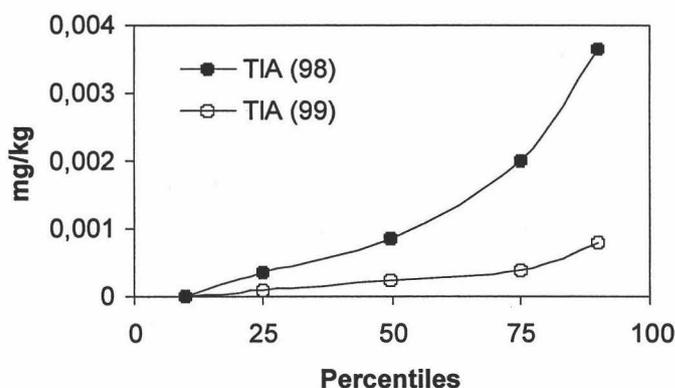
Así, en 1999 hay una disminución generalizada en el contenido en TIT en todos los tipos de suelos, excepto en los de textura gruesa (tipos 2 y 4) en los que se incrementa fundamentalmente en los primeros 30 cm. Dado que el Tl parece ser fijado por las partículas finas del suelo, el que se incremente en superficie en los suelos de textura más gruesa podría estar relacionado con su menor fijación y la ascensión capilar.

Talio soluble en agua (TIA)

En líneas generales, si comparamos los percentiles de TIA en los 10 cm primeros de todos los suelos y en ambos muestreos (Fig. 6.7.4) se aprecian diferencias significativas, decreciendo considerablemente en 1999 con relación a 1998.

Figura 6.7.4 Percentiles del contenido en Tl soluble en agua en todos los suelos en ambas fechas.

Figure 6.7.4 Percentiles of water-soluble Tl in all soils in both periods.



Si esta misma comparación la hacemos en los distintos tipos de suelos (Fig. 6.7.5) aparecen diferencias significativas en los suelos básicos y no en los suelos ácidos.

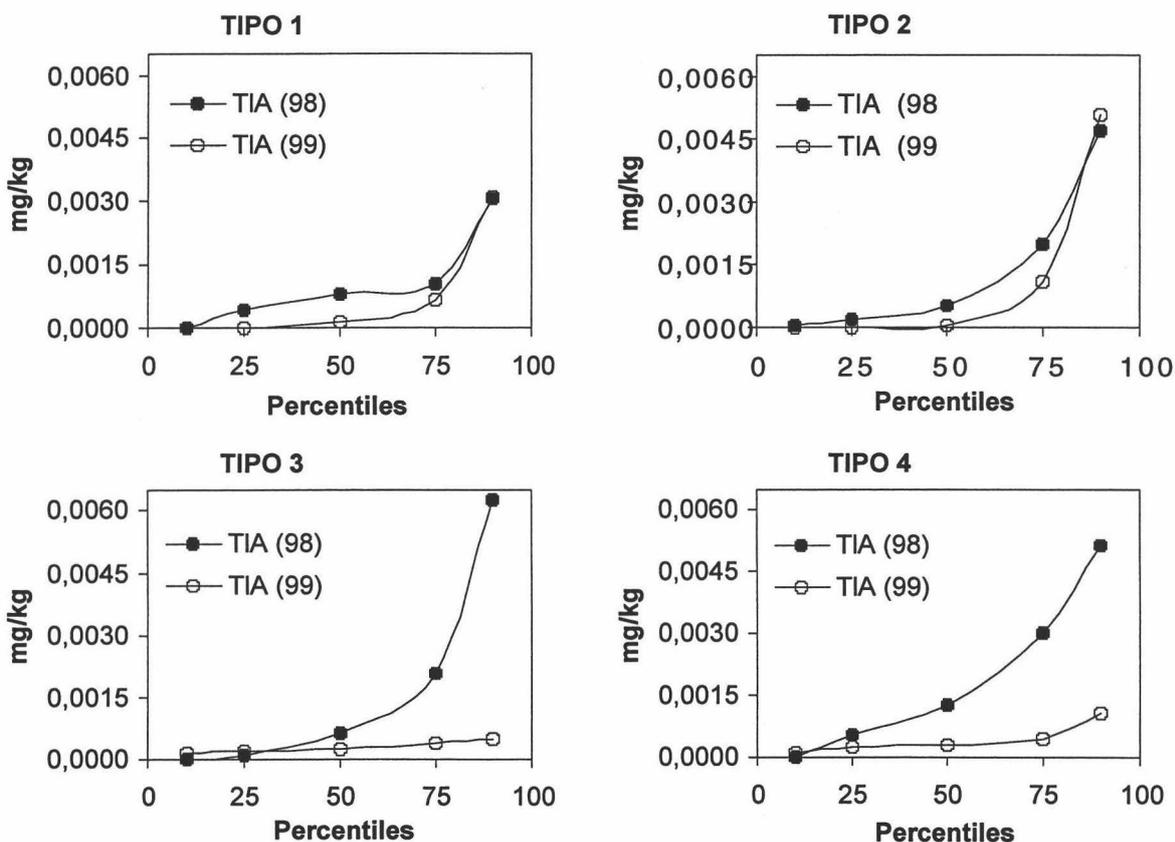


Figura 6.7.5 Percentiles del talio soluble en agua en función del tipo de suelo en ambos muestreos.

Figure 6.7.5 Percentiles of water-soluble thallium according to the soil types in both sampling periods.

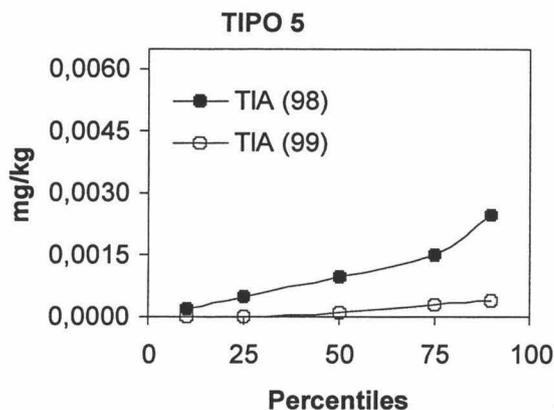
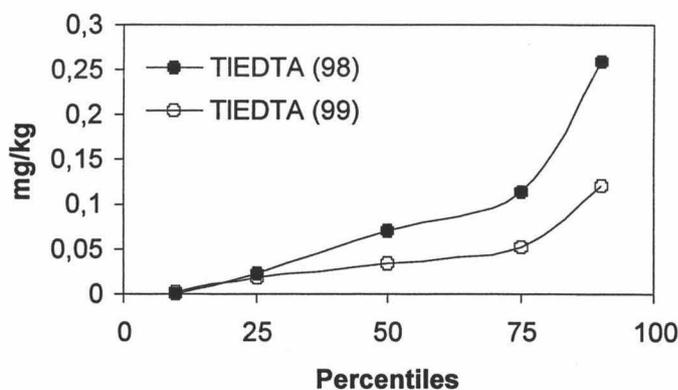


Figura 6.7.5 (continuación) Percentiles del talio soluble en agua en los suelos tipo 5 en ambos muestreos.
 Figure 6.7.5 (continuation) Percentiles of water-soluble thallium in soils type 5 in both sampling periods.

Talio extraíble con EDTA (TIEDTA)

El estudio en este año se realizó, al igual que para las formas solubles en agua, comparando los primeros 10 cm del suelo. Observando los percentiles de todos los suelos obtenidos en ambos muestreos (Fig. 6.7.6) se aprecia una disminución significativa en 1999 con relación a 1998.

Figura 6.7.6 Percentiles del contenido en talio extraíble con EDTA en todos los suelos en ambas fechas.
 Figure 6.7.6 Percentiles of EDTA-extractable thallium in all soils in both periods.



Si comparamos las cantidades de TIEDTA en función del tipo de suelo y de la época de muestreo (Fig. 6.7.7), se pone de relieve que el TIEDTA no disminuye significativamente en 1999 con relación a 1998 en los suelos ácidos.

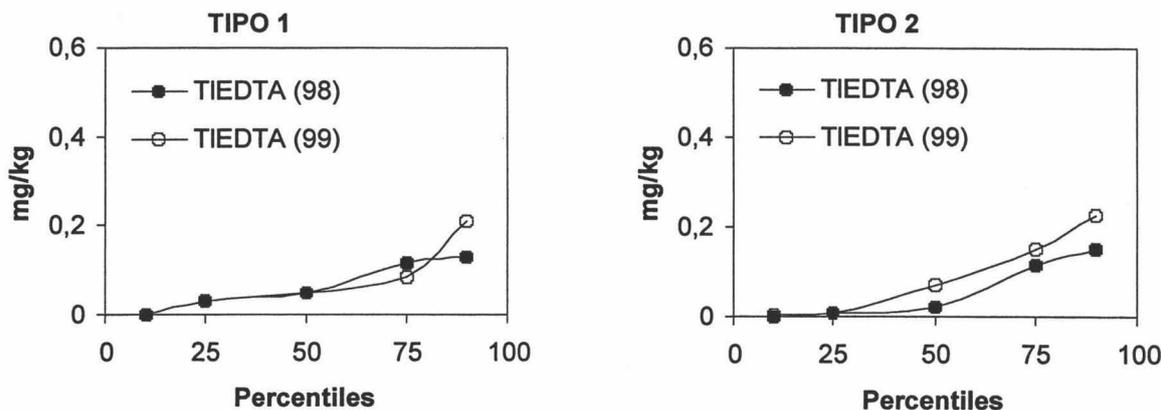


Figura 6.7.7 Percentiles del talio extraíble con EDTA en los suelos ácidos en ambos muestreos.
 Figure 6.7.7 Percentiles of EDTA-extractable thallium in the acid soils in both sampling periods.

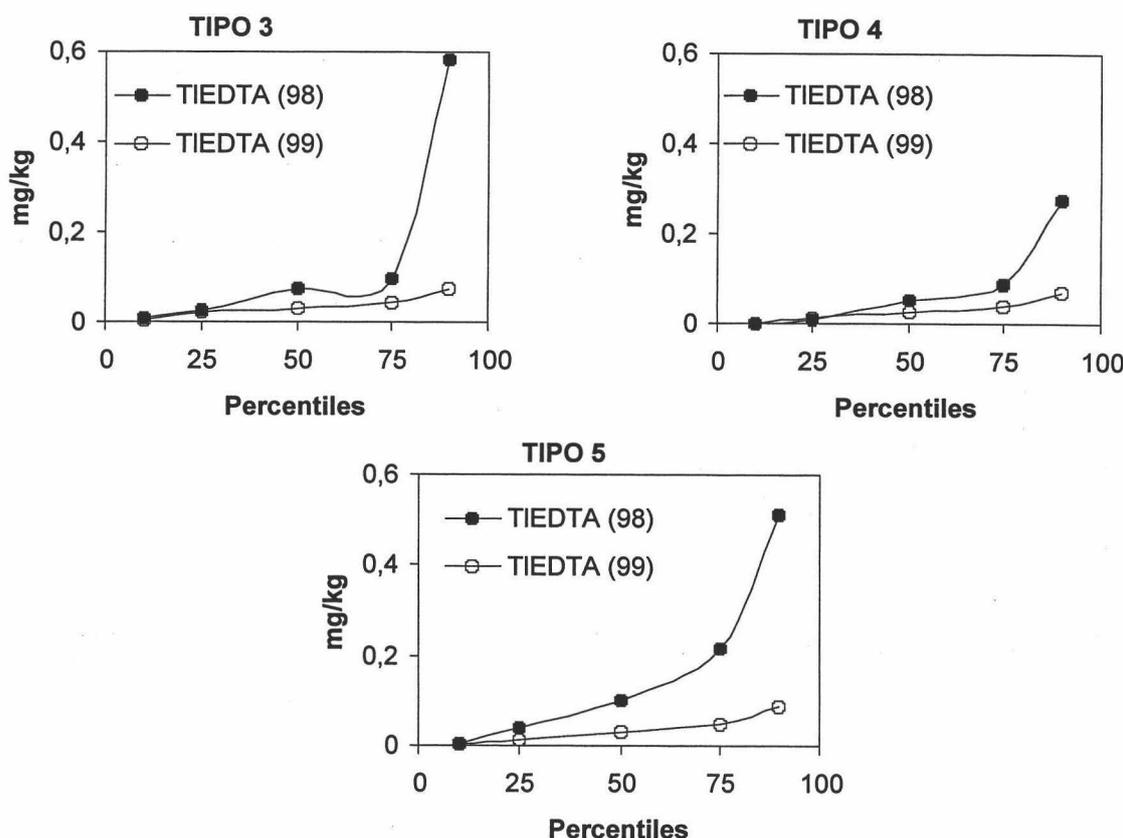


Figura 6.7.7 (continuación) Percentiles del talio extraíble con EDTA en los suelos básicos en ambos muestreos.

Figure 6.7.7 (continuation) Percentiles of EDTA-extractable thallium in basic soils in both sampling periods.

En los suelos carbonatados, la disminución del TIEDTA es significativa, especialmente en los de tipo 5; no superando en ningún caso 0.1 mg kg^{-1} ; mientras que en los suelos ácidos este valor se alcanza en el 25% de las muestras. Únicamente en los suelos no relimpiados en 1999 (tipo 2), el TIEDTA se incrementa claramente en 1999 con relación a 1998.

6.7.5 Relación de las formas de talio con las propiedades de los suelos en 1999

Para llevar a cabo una comparación con los resultados obtenidos en 1998, se establecieron relaciones entre las formas solubles y extraíbles con EDTA y las propiedades de los suelos.

Así, en 1999, el talio soluble en agua (TIA) en los suelos ácidos y básicos está también relacionado linealmente con el contenido en TIT:

Suelos ácidos

$$\text{TIA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.00012 \text{ TIT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (p < 0.05) \quad [6.7.15]$$

Suelos básicos

$$\text{TIA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.00016 \text{ TIT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.7.16]$$

En el caso de los suelos ácidos, no hay diferencias significativas entre el coeficiente de regresión de esta ecuación y la de 1998 [6.7.5], mientras que en los suelos básicos el descenso respecto la ecuación [6.7.6] es muy acusado y superior al 40%.

En los suelos básicos se sigue manteniendo la relación inversa entre las formas solubles y la fracción fina del suelo, aunque la retención por parte de ésta es menor que el año anterior [6.7.8]

$$\text{TIA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.0006 - 0.0000046 \text{ limo fino y arcilla (\%)} \quad (\text{p}<0.05) \quad [6.7.17]$$

Por otro lado, en 1999 se hace evidente la influencia de los carbonatos sobre la disminución de las formas solubles de talio, obteniéndose la ecuación:

$$\text{TIA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.00047 - 0.000015 \text{ CaCO}_3 \text{ (\%)} \quad (\text{p}<0.05) \quad [6.7.18]$$

en la que se aprecia que un incremento de 10 g kg⁻¹ de carbonato cálcico produce una disminución de 0.0015 mg de talio soluble.

En cuanto a la cantidad de talio extraído con EDTA (TIEDTA), como ocurría en 1998, está relacionada linealmente con el TIT y mantiene diferencias significativas en función del tipo de suelo:

Suelos ácidos

$$\text{TI EDTA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.01445 \text{ TIT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.7.19]$$

Suelos básicos

$$\text{TI EDTA (mg kg}^{-1}\text{)} = 0.02193 \text{ TIT (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{p}<0.001) \quad [6.7.20]$$

Si comparamos estas ecuaciones con la [6.7.12] y [6.7.13], se aprecia que el TIEDTA ha disminuido claramente en los suelos básicos (un 36%), mientras que se incrementa en los ácidos (más de un 45%) con respecto al año anterior.

6.7.6 Superficie que supera los niveles críticos para el TIT y TIA

Los niveles críticos se establecieron en 5 mg kg⁻¹ en todos los tipos de suelos para el TIT (Baize, 1997) y en 0.001 mg kg⁻¹ para el TIA (NMHPPE, 1998). En 1999, los niveles críticos de TIT en los primeros 10 cm de los suelos se superaron en el 6.5% del total de superficie afectada por los lodos, lo que supone un descenso de casi el 54% con respecto al año anterior (14.1%); también en la superficie más contaminada (>10 mg kg⁻¹), que representa el 2.2% frente al 7.7% del año anterior. Los niveles críticos para el TIA se superan en el 8.4% del total de la superficie que, con respecto a 1998 (44.4%) supone una disminución de más del 80% (Mapas 6.7.1 y 6.7.2).

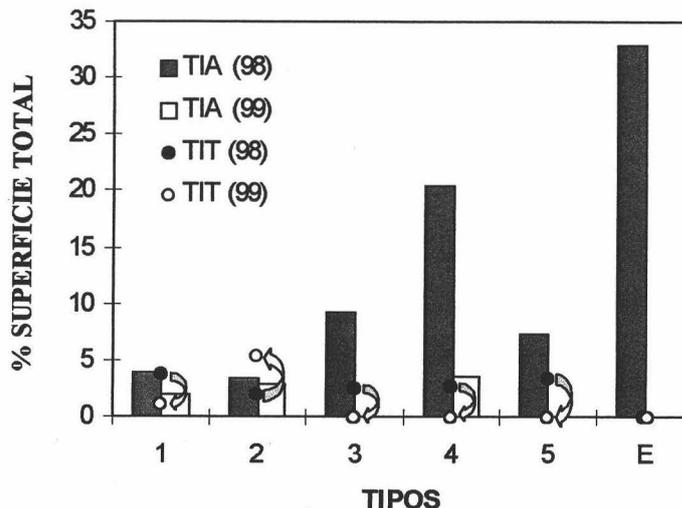


Figura 6.7.8 Superficie que supera los niveles críticos considerados para el TIA y el TIT en todos los suelos y en los dos períodos de muestreo (E: Entremuros).
 Figure 6.7.8 Surface exceeding the critical levels of TIA and TIT in all soils and in both sampling periods (E: Entremuros).

Si analizamos los resultados en función del tipo de suelo (Fig. 6.7.8), se aprecia que, en 1999, ya no se supera el nivel máximo de TIT en ninguna de las superficies ocupadas por los suelos básicos; mientras que en los ácidos de textura franca (tipo 1) ha descendido más de un 70%. En los suelos ácidos no relimpiados (tipo 2), la superficie que supera dichos niveles se multiplica por 2.7, seguramente por efecto de la oxidación del lodo y de la ascensión capilar de la solución ácida, de forma que casi la mitad de la superficie ocupada por este tipo de suelos está contaminada gravemente por TIT en 1999. Con respecto al TIA, la disminución de su solubilidad es también muy acusada en los suelos carbonatados, no superándose los niveles máximos en 1999, excepto en los suelos arenosos de tipo 4, en los que, pese al descenso tan acusado (más del 80%), se sigue localizando el 3.6% de la superficie gravemente afectada, seguramente debido a su textura gruesa. Tampoco se encuentran suelos con niveles superiores a los establecidos para el TIA en la zona de Entremuros (E). En los suelos ácidos, la disminución del TIA no es tan acusada (sólo del 33%) y la superficie que supera los niveles máximos representa casi el 5% de la superficie total afectada por el vertido, que, a su vez, supone el 20% de la superficie ocupada por los suelos ácidos.

6.7.7 Conclusiones

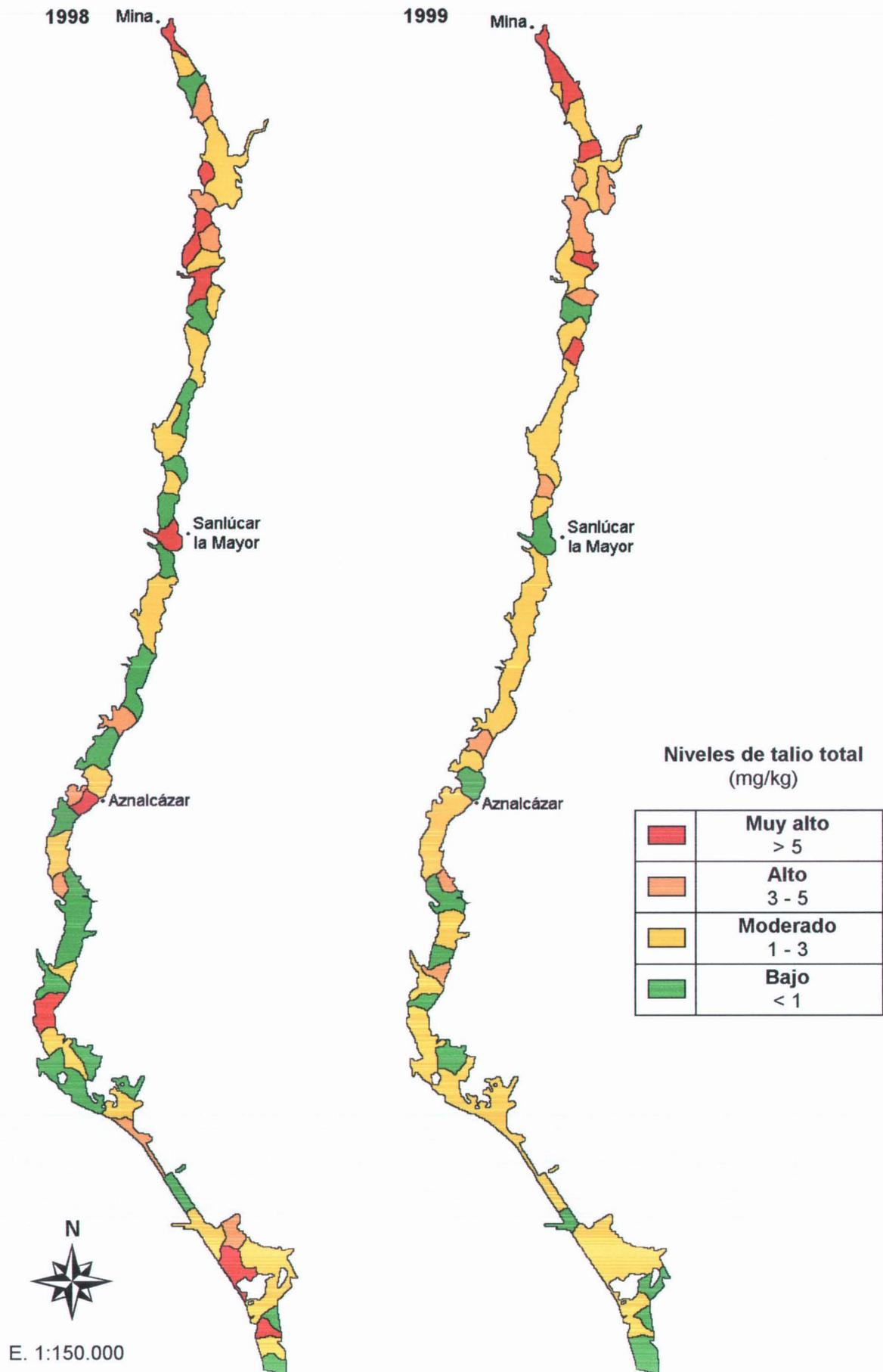
1. En todos los suelos afectados por el vertido, el talio total (TIT) se incrementó considerablemente con relación a los suelos no afectados, superando los niveles máximos permitidos en algo más del 14% del total del área afectada. En los suelos ácidos esta contaminación se concentra en superficie, mientras que en los básicos tiende a distribuirse en profundidad, especialmente en los de textura arenosa (tipo 4)
- *In all soil affected by the toxic spill, total thallium (TIT) increased markedly in relation to unaffected soils, surpassing the maximum permitted levels by somewhat*

more than 14% of the total affected area. In the acidic soils TIT concentrated in the first 10 cm, while in basic this element penetrated more in depth, especially in the sandy textured soils (type 4).

2. El TIT está relacionado directa y significativamente con los óxidos de hierro amorfos (Fe_o). El coeficiente de regresión del Fe_o en los suelos ácidos es casi 3 veces superior que en los suelos básicos.
 - *Total thallium was significantly and directly related to amorphous iron oxides (Fe_o). The regression coefficient of Fe_o in the acidic soils was almost 3-fold higher than in basic soils.*
3. En todos los suelos, el talio soluble en agua (TIA) y el extraíble con $CaCl_2$ (TICA) están significativa y linealmente relacionados con la cantidad de talio total (TIT), aunque las cantidades extraídas son claramente superiores en los suelos básicos. En los suelos básicos aparece una relación de retención entre el TIA y TICA por la fracción fina del suelo (arcilla y/o limo fino)
 - *In all soils, thallium extracted with $CaCl_2$ (TICA) and water (TIA) were significantly and directly related to the total thallium (TIT), although the highest values were reached in basic soils. The finest particle fraction (clay and fine silt) proved to be positively related to TICA and negatively to TIA.*
4. Las cantidades de talio extraídas con ácido acético (TIAC), oxálico-oxalato (TIOX) y EDTA (TIEDTA), están relacionadas únicamente con el talio total; existiendo diferencias significativas entre los suelos ácidos y básicos sólo para las extraídas con EDTA, que solubiliza más en medios básicos. En general, el TIOX es el que extrae cantidades muy superiores a los otros dos, tanto en medio ácido como básico.
 - *Thallium extracted by acetic acid (TIAC), oxalic-oxalate (TIOX) and EDTA (TIEDTA), were related only to total thallium. In this respect, the differences between acidic and basic soils were significant only in TIEDTA, values being higher in basic soils. In general, oxalic-oxalate extracted slightly higher amounts than did the other two reagents in all soils.*
5. Las labores de limpieza llevadas a cabo en 1999, no redujeron el contenido en TIT de las zonas afectadas, aunque la superficie que supera los niveles críticos desciende con respecto al año anterior. Las formas solubles en agua (TIA) se redujeron considerablemente. No obstante, en el sector ácido, la ascensión capilar de la solución del suelo dio lugar a un aumento del TIA incrementado así su nivel de contaminación.
 - *The second cleaning effort during 1999 did not significantly reduce the TIT content, although the critical level was exceeded in a smaller surface area than during the previous year. Water-soluble thallium (TIA) decreased significantly from 1998 to 1999 in basic soils, but not in acidic soils, as result of capillary action.*
6. Con el tiempo, el talio soluble y el extraído con EDTA se reducen considerablemente con relación al TIT en los suelos básicos, lo que implica el paso a

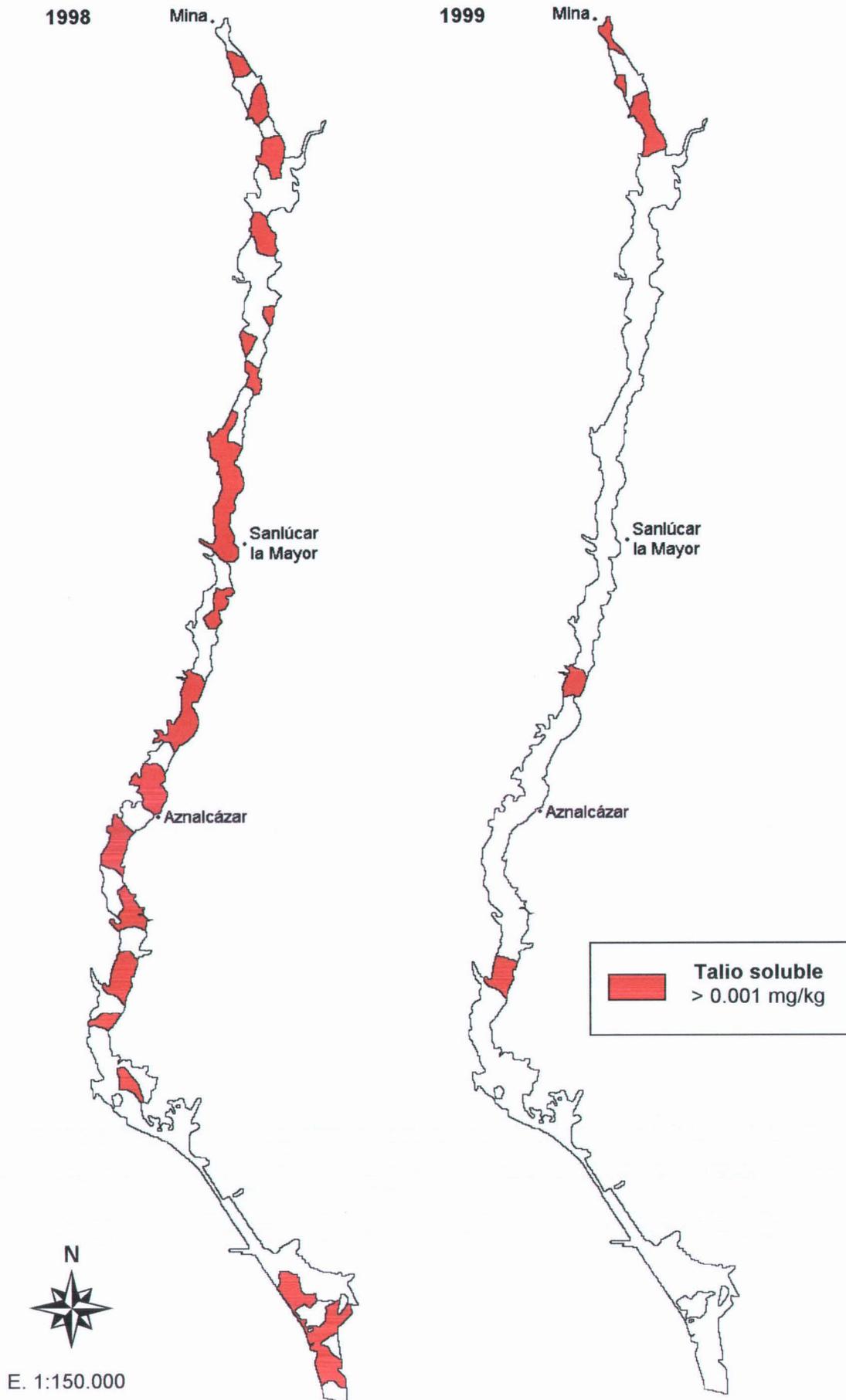
formas menos asimilables. En los suelos ácidos, el TIEDTA experimenta un incremento con respecto al año anterior.

- *In basic soils, TIA and TIEDTA substantially declined over time in relation to TIT, presumably changing to less available forms.*



Mapa 6.7.1 Distribución del talio total en los primeros 10 cm en ambas épocas de muestreo.

Map 6.7.1 Total thallium distribution in the upper 10 cm in both sampling periods.



Mapa 6.7.2 Superficie de los suelos (0-10 cm) con valores de TIA > 0.001 mg kg⁻¹ en ambos muestreos.

Map 6.7.2 Area of the soils (0-10 cm) with values of TIA > 0.001 mg kg⁻¹ in both sampling periods.

7 CONSIDERACIONES GENERALES

7.1 CONTAMINACIÓN TOTAL

El vertido tóxico elevó considerablemente el contenido total de Cu, Zn, Cd, As, Pb y Tl en los suelos afectados (Fig. 7.1.1). En relación a los no contaminados (SNC), el contenido medio en los primeros 50 cm del suelo (SC50) se eleva 2 veces en el caso del Tl, 2.5 veces en el caso del Zn, 3.5 veces en el caso del Cu y Cd, y 4 veces en el caso del Pb y As. El incremento es más importante si consideramos sólo los primeros 10 cm (SC10), multiplicándose por 4 el Zn y Tl, por 5 el Cu, por 6 el Cd y por 9 el As y Pb con relación a los suelos no contaminados.

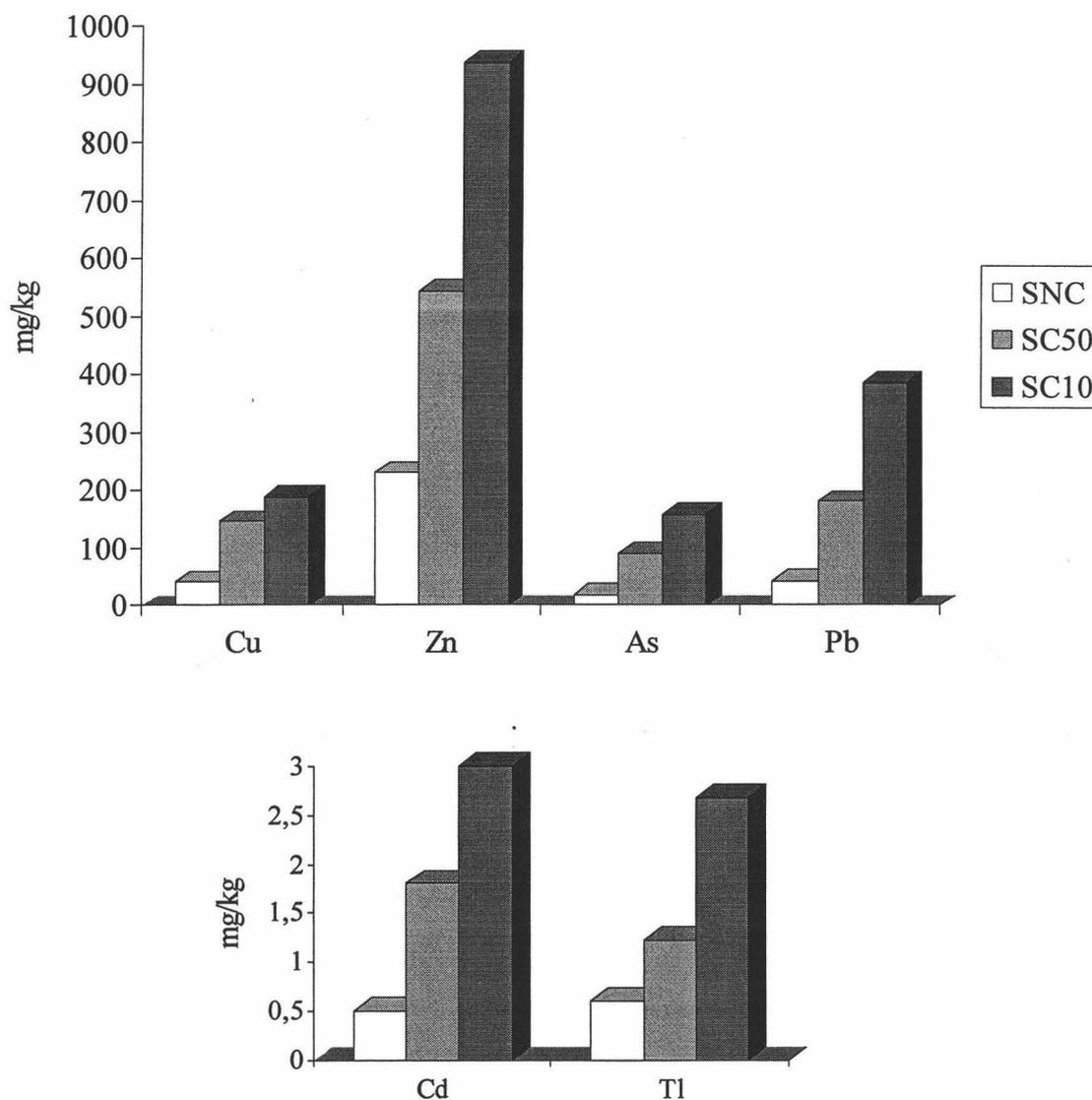


Fig. 7.1.1 Contenido medio en Cu, Zn, As, Pb, Cd y Tl en los suelos no contaminados (SNC), en los primeros 50 cm (SC50) y en los primeros 10 cm (SC10) de los suelos contaminados.

En todos los suelos, las cantidades totales de estos elementos están relacionadas lineal y significativamente con el azufre pirítico (Sp) y, por tanto, con la contaminación total. El término independiente (a) de las ecuaciones de regresión lineal ($y = a + bx$) vendría a representar el contenido de cada elemento en ausencia de lodo. En el caso del Cu, Zn y Cd, dicho término independiente u ordenada en el origen es superior al contenido medio de los suelos no contaminados (SNC); lo que parece indicar que una cantidad relativamente importante de los mismos entró en el suelo por las aguas ácidas del vertido (Simón *et al.*, 1999), por la oxidación del lodo antes de su retirada (Simón *et al.*, 2001), o bien que ya existía en los suelos una contaminación en estos metales previa al vertido (Fig. 7.1.2). Por el contrario, en el caso del As y Pb, los valores de a y SNC son muy similares, indicando que estos elementos entraron en el suelo fundamentalmente con el lodo. El talio presenta un comportamiento intermedio, siendo el valor de a superior al de SNC pero menos que en el caso del Zn, Cd y Cu.

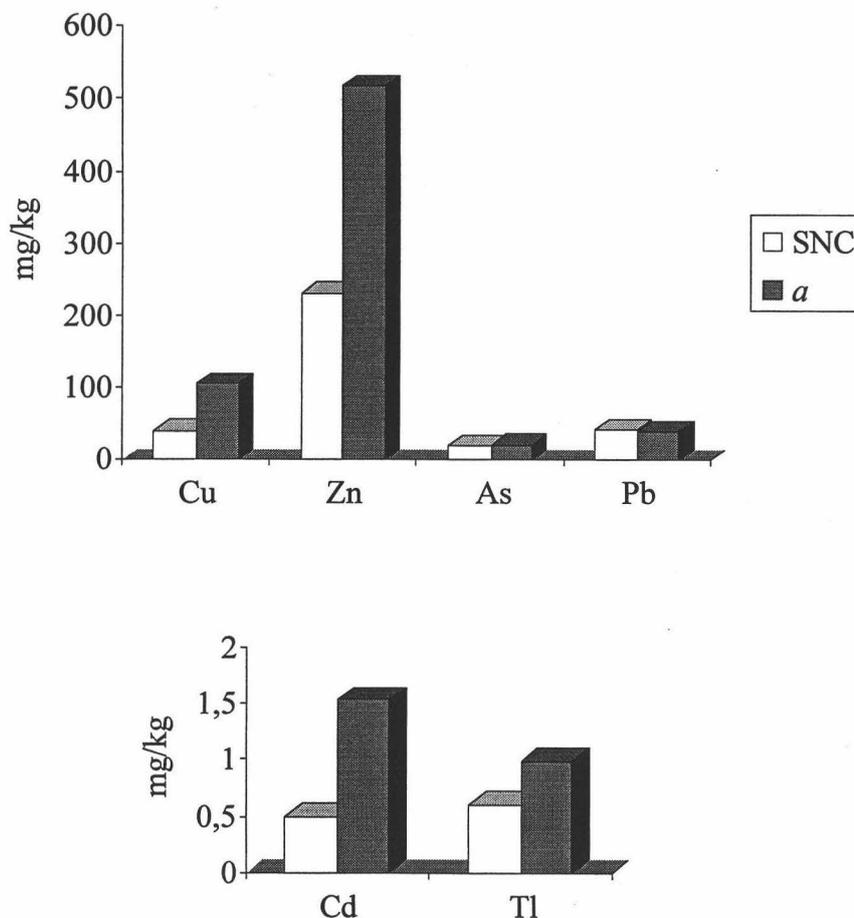


Fig. 7.1.2 Comparación entre el contenido en Cu, Zn, As, Pb, Cd y Tl en los suelos no contaminados (SNC) y el término independiente (a) de las ecuaciones que relacionan linealmente el contenido total de cada elemento con el contenido en azufre pirítico en los suelos contaminados.

En los suelos ácidos, la cantidad total de cada elemento está relacionada significativamente con el contenido en óxidos de hierro amorfos (Fe_o), no así con el aluminio que en estos medio tiende a permanecer soluble. Las pendientes (b) de las ecuaciones de regresión lineal entre el contenido total de cada elemento y el contenido en Fe_o , decrecen según la secuencia: $Zn > Pb > As > Cu \gg Tl > Cd$ (Fig. 7.1.3)

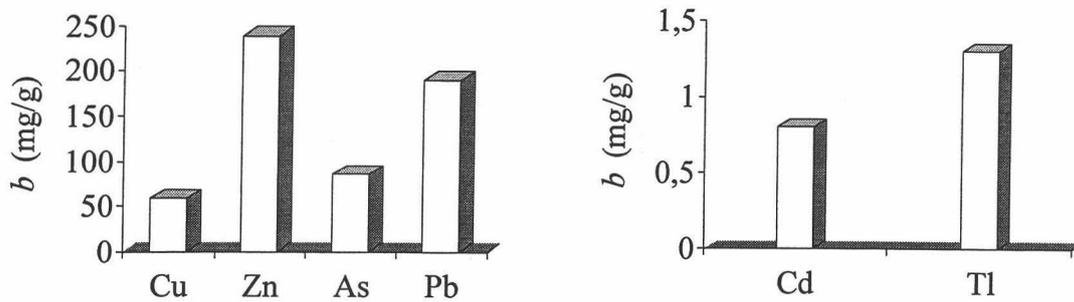


Fig. 7.1.3 Pendientes (b) de las rectas de regresión lineal entre el contenido total de cada elemento ($mg\ kg^{-1}$) y el contenido en Fe_o ($g\ kg^{-1}$) en los suelos ácidos.

En los medios básicos (Fig. 7.1.4), la cantidad total de As, Pb y Tl, al igual que en los ácidos, está lineal y significativamente relacionada con los óxidos amorfos de hierro (Fe_o), aunque las pendientes de las rectas son aproximadamente la mitad que en medio ácido y disminuyen en el sentido: $Pb > As \gg Tl$ (Fig. 7.1.4). Por el contrario, las cantidades totales de Cu, Zn y Cd están significativamente relacionadas tanto con los óxidos amorfos de hierro (Fe_o) como con los de aluminio (Al_o); siendo el coeficiente de regresión del Al_o 3 veces mayor que el del Fe_o en el caso del Cu, 33 veces mayor en el caso del Zn y 13 veces mayor en el caso del Cd (Fig. 7.1.4)

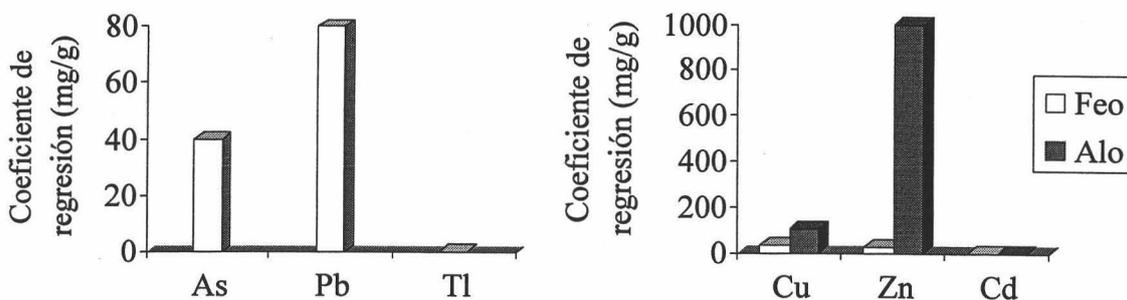


Fig. 7.1.4 Coeficientes de regresión del Fe_o y Al_o en la regresión múltiple entre el total de cada elemento ($mg\ kg^{-1}$) y estos constituyentes ($g\ kg^{-1}$) en los suelos básicos.

7.1.1 Superficie que supera los niveles críticos en los elementos totales en ambos muestreos (0-10 cm)

Si consideramos los primeros 10 cm de los suelos, y en función de los niveles críticos establecidos en los capítulos anteriores, observamos que en 1999 hay una clara disminución de la superficie que supera los niveles máximos de Cu, Zn, Cd y Tl, mientras que en el caso del As y Pb no hay variación significativa de dicha superficie con respecto al año anterior (Fig. 7.1.5)

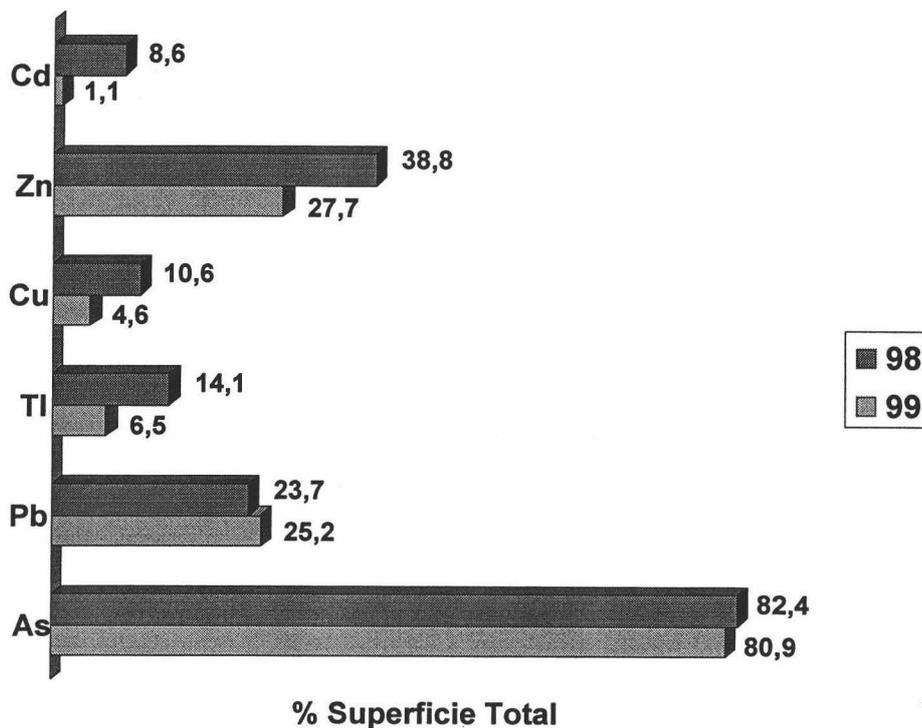


Figura 7.1.5 Porcentaje de superficie total (0-10 cm) que supera los niveles críticos en cada elemento en ambos muestreos.

Si consideramos los suelos ácidos y básicos por separado y calculamos el porcentaje de superficie que supera los niveles críticos dentro de cada uno de estos tipos de suelos, vemos que en los ácidos existen pocas diferencias con respecto a 1998 (Fig. 7.1.6). El Cd es el único que desciende claramente en el porcentaje de superficie gravemente afectada; el Cu, As y Tl se mantienen prácticamente igual; mientras que el porcentaje de superficie gravemente afectada por Zn y Pb se incrementa con respecto a 1998 (más de un 30% el Zn y de un 65% el Pb)

En los suelos básicos el comportamiento es diferente (Fig. 7.1.7). Así, en 1999 desaparece la superficie que supera los niveles críticos para el Cu, Cd y Tl, mientras que las que superan los niveles de Zn y Pb muestran una clara disminución (del 47% y 52% respectivamente) El As es el único elemento que, en los suelos básicos, no reduce su superficie altamente contaminada, continuando ésta en casi el 75%.

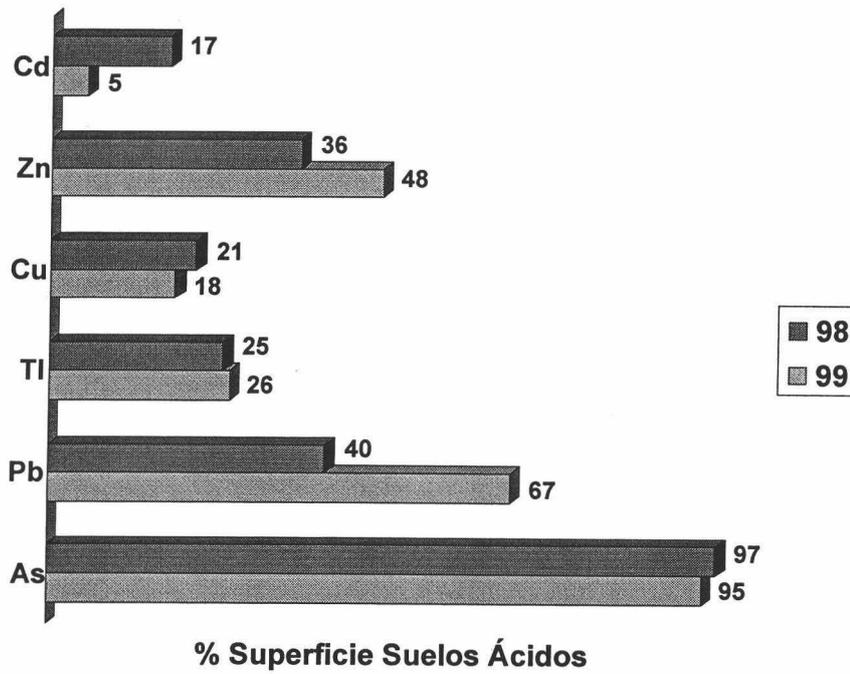


Figura 7.1.6 Porcentaje de superficie de los suelos ácidos (0-10 cm) que supera los niveles críticos en ambos muestreos.

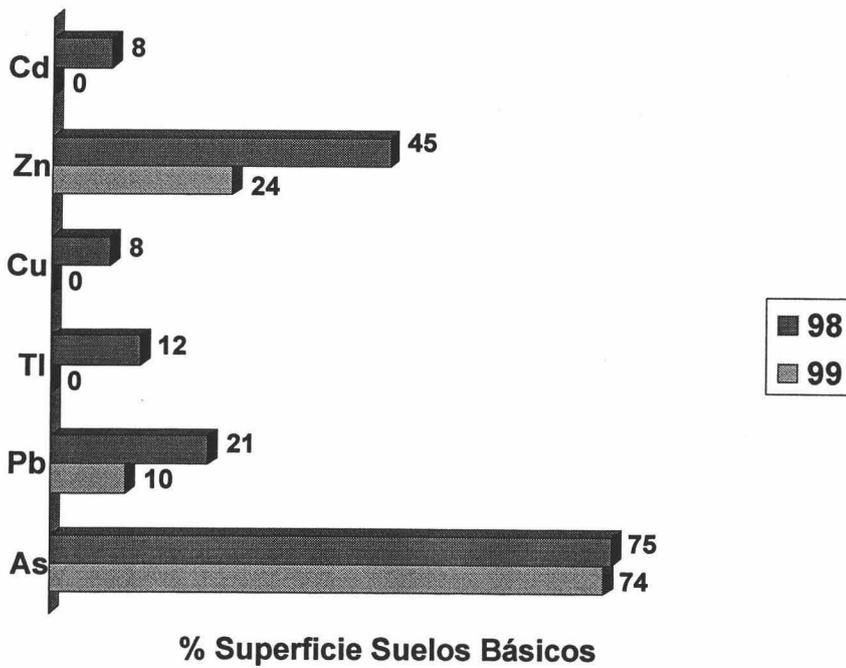


Figura 7.1.7 Porcentaje de superficie de los suelos básicos (0-10 cm) que supera los niveles críticos en ambos muestreos.

UNIVERSIDAD DE GRANADA
 23 NOV. 2001
 COMISION DE DOCTORADO

7.2 FORMAS SOLUBLES

Tanto en los suelos ácidos como en los básicos, las formas solubles de cada elemento están relacionadas positiva y significativamente con el contenido total, aunque el porcentaje solubilizado es muy diferente y, a su vez, varía considerablemente entre los suelos ácidos y básicos.

En los suelos ácidos (Fig. 7.2.1) el 22% del total de Zn y el 17% del total de Cd son solubles en agua, les sigue el Cu con un 3% soluble del CuT y, por último, el Pb, As y Tl en los que las cantidades solubles son menores del 0.05% del total.

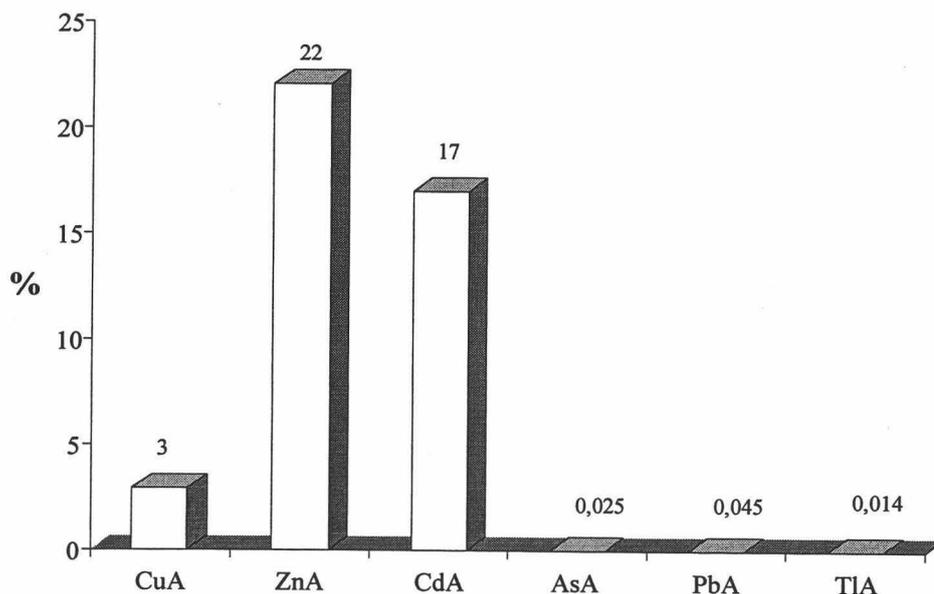


Fig. 7.2.1 Porcentaje de las formas solubles de los distintos elementos con respecto al contenido total en los suelos ácidos.

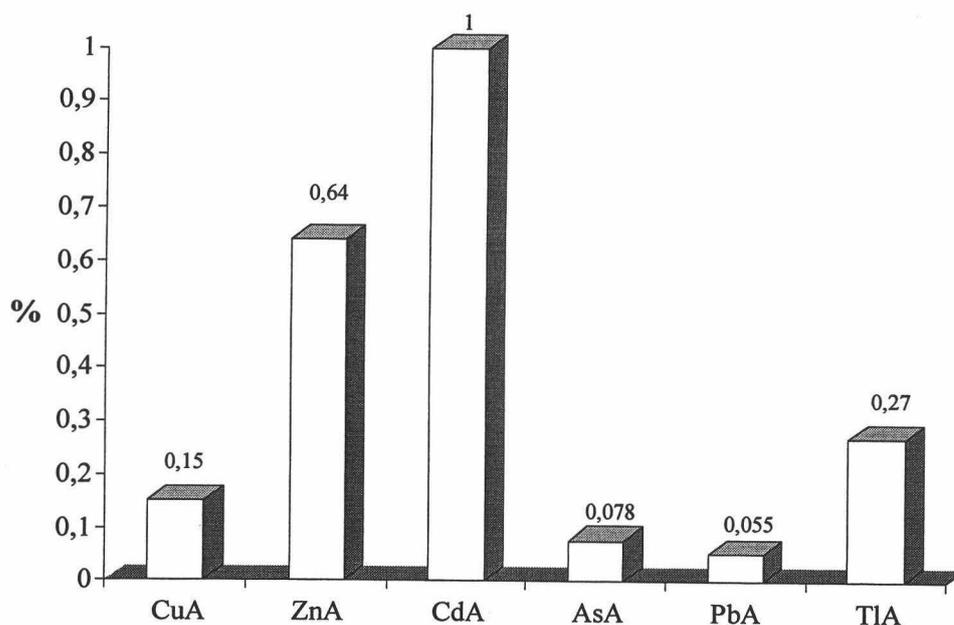


Fig. 7.2.2 Porcentaje de las formas solubles de los distintos elementos con respecto al contenido total en los suelos básicos.

En relación con los suelos ácidos, en los básicos (Fig. 7.2.2) se reduce drásticamente el porcentaje de Cu, Zn y Cd soluble (en torno al 95%); mientras que se incrementa el de Pb (en un 20%), el de As (en un 200%) y, sobre todo, el de Tl (en casi un 2000%).

En los suelos ácidos, a excepción del Tl, la cantidad soluble de cada elemento está relacionada lineal, significativa e inversamente con el pH ($y = a - bpH$), disminuyendo el término independiente (a) aproximadamente en un 13.5% por cada unidad que se incrementa el pH en el caso del Cu, Zn y Cd, y en un 11% en el caso del As y Pb. En los básicos, a excepción de Cu y Pb, también se mantiene esta relación con el pH, disminuyendo el término independiente (a) en torno a un 12% en el caso del Zn, As y Tl, y en torno a un 13% en el caso del Cd por cada unidad que se incrementa el pH.

Puede extrañar el hecho de que el As, Pb y Tl solubles disminuyan al aumentar el pH, cuando anteriormente se ha puesto de manifiesto que la solubilidad de estos elementos se incrementa en los suelos básicos con relación a los ácidos. No obstante, hay que tener en cuenta que el pH de los suelos está relacionado inversamente con el contenido total en los diferentes elementos; es decir que, tanto en los suelos ácidos como en los básicos, al aumentar la contaminación disminuye el pH. Por tanto, en este caso, la disminución de las formas solubles no estaría relacionada directamente con el pH, sino indirectamente a través de la relación inversa entre éste y la contaminación total. Algo similar ocurre también en el caso de los elementos cambiables que analizaremos posteriormente.

Por otra parte, la cantidad soluble de Cu, Zn y Pb en los suelos básicos está relacionada inversamente con el contenido en carbono orgánico y arcilla, indicando que éstos elementos son fijados por dichos constituyentes del suelo. En todos los casos, la capacidad de fijación de la materia orgánica es muy superior a la de la arcilla, adsorbiendo por unidad de peso 24 veces más Cu y Zn, y 40 veces más Pb. El Tl soluble en agua está relacionado negativamente sólo con la arcilla, indicando que es este constituyente el que fundamentalmente lo fija. Los otros elementos no están relacionados significativamente con ninguno de los parámetros del complejo de cambio.

De acuerdo con los resultados obtenidos, la solubilidad varía en función del elemento y de las propiedades de los suelos, siguiendo las secuencias:

Suelos ácidos sin carbonatos:

$$Zn > Cd \gg Cu \gg \gg Pb > As > Tl$$

Suelos básicos carbonatados:

$$Cd > Zn \gg Tl > Cu > As > Pb$$

7.2.1 Distribución de los elementos en profundidad

La solubilidad intrínseca de cada elemento en función de las propiedades del suelo, unida a las características climáticas de la zona que pueden movilizar los

elementos por lavado descendente o ascensión capilar, son las que fundamentalmente condicionan la redistribución de los contaminantes en el suelo.

Para cuantificar esta redistribución, establecimos el “Índice de Reparto en Profundidad” (IRP), definido por la siguiente ecuación:

$$IRP = \frac{C_1}{\sum C} d_1 + \frac{C_2}{\sum C} d_2 + \frac{C_3}{\sum C} d_3$$

donde C_1 , C_2 y C_3 es la contaminación media neta (estimada por la diferencia entre la contaminación media menos el valor medio de los suelos sin contaminar) a las profundidades de 0-10 cm, 10-30 cm y 30-50 cm, respectivamente; d es el límite inferior de cada profundidad; y $\sum C$ es la suma de $C_1 + 2C_2 + 2C_3$.

El IRP variará entre 10, para los elementos que se concentren totalmente en los primeros 10 cm; y 50, para los elementos que se concentren totalmente entre 30 y 50 cm. Los valores de IRP en cada tipo de suelo (Fig. 7.2.3) ponen de relieve que la movilización de los elementos en el suelo está condicionada por el movimiento ascendente de la solución del suelo inducido por la alta tasa de evapotranspiración.

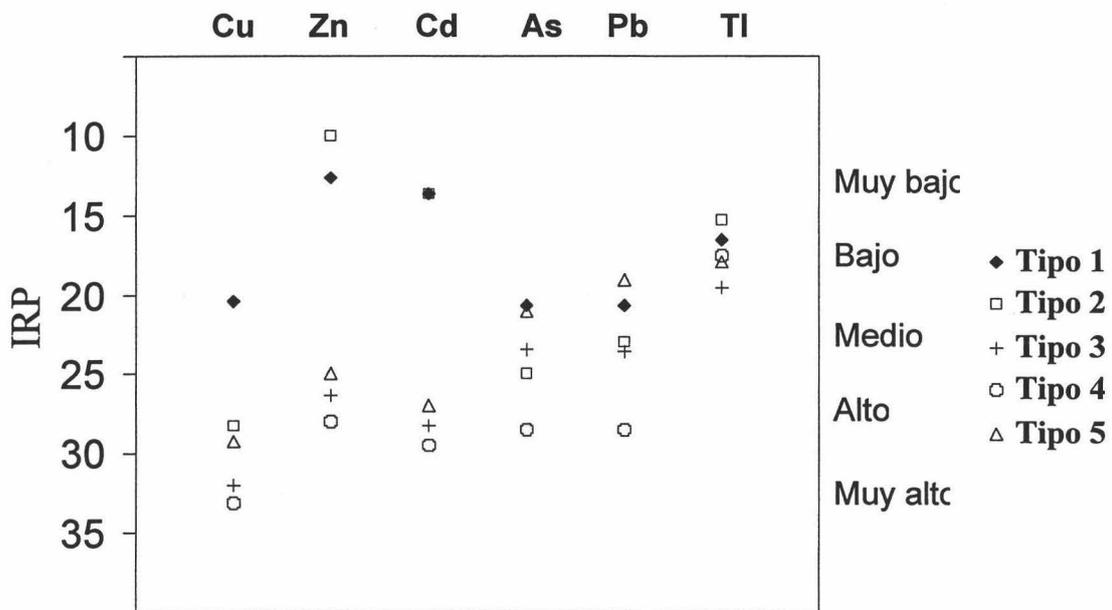


Fig.7.2.3 Índice de reparto en profundidad (IRP) de los diferentes elementos.

Así, la mayor solubilidad del Zn y Cd en los medios ácidos hace que estos elementos se concentren fundamentalmente en la superficie del suelo por ascensión capilar y tengan los valores de IRP más bajos. El Cu, menos soluble, tiene menos tendencia a concentrarse en superficie y presenta valores de IRP algo superiores en los suelos ácidos. En los suelos básicos, donde la solubilidad de estos elementos decrece drásticamente, los valores de IRP se incrementan considerablemente en relación a los ácidos. En el caso del As, Pb y Tl, dado que su solubilidad en todos los casos es muy pequeña, ya no existen diferencias tan claras en función del tipo de suelo y, en general, el Tl tiende a concentrarse más en superficie que el As y Pb. No obstante, además de la

solubilidad de cada elemento y del carácter ácido o básico de los suelos, parecen existir otros parámetros del suelo, entre los que podemos destacar a la textura, que condicionan también la redistribución de los elementos. Así, los mayores valores de IRP se suelen dar en los suelos básicos de textura arenosa (tipo 4)

7.2.2 Superficie que supera los niveles críticos en los elementos solubles en ambos muestreos (0-10 cm)

Si consideramos los primeros 10 cm de los suelos, y en función de los niveles críticos establecidos en los capítulos anteriores, observamos una disminución generalizada en 1999 en el porcentaje de superficie gravemente contaminada en todos los elementos. Estos porcentajes varían entre el Pb, en el que la reducción es del 100% (no aparecen muestras que superen los límites del PbA en 1999), y el Cu, con una reducción del 40% con respecto al año anterior (Fig. 7.2.4)

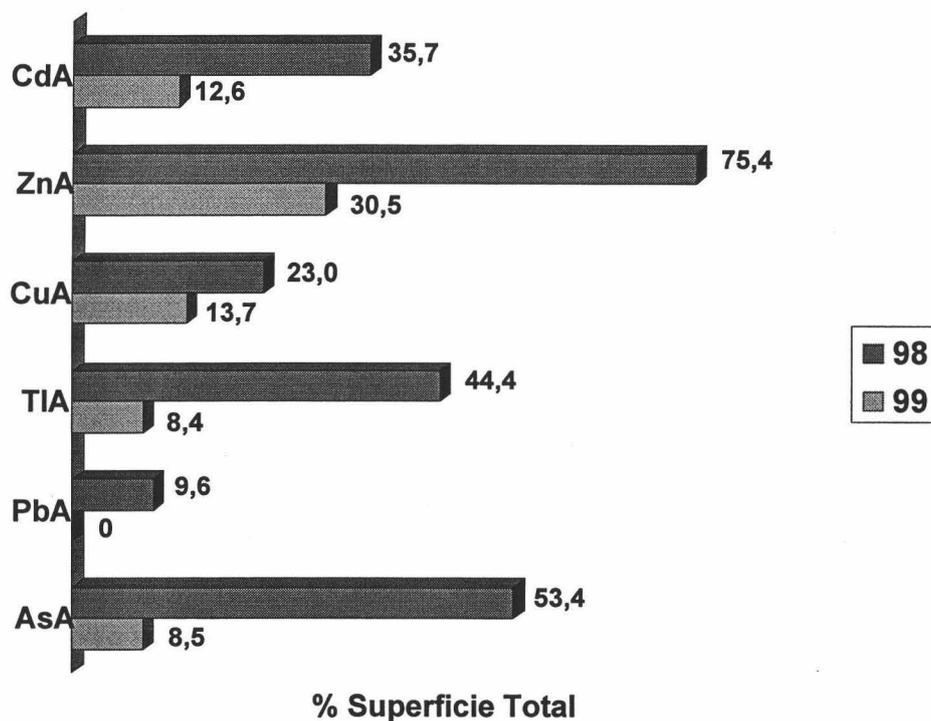


Figura 7.2.4 Porcentaje de superficie total (0-10 cm) que supera los niveles críticos en las formas solubles en ambos muestreos.

Si consideramos los suelos ácidos, la superficie que supera los niveles críticos presenta unas variaciones menos acusadas con respecto al año anterior (Fig. 7.2.5). El CuA es el único que no desciende su superficie, permaneciendo casi el 50% de la superficie de los suelos ácidos por encima de los límites máximos establecidos. En el caso del ZnA, la reducción es tan sólo del 15%, mientras que en el CdA es del 23%. TIA (33%) y, sobretodo AsA (74%), presentan una reducción mayor, mientras que el PbA no supera los límites en ningún caso.

En los suelos básicos el comportamiento es diferente (Fig. 7.2.6). En el caso del CuA, CdA, AsA y TIA la superficie afectada por encima de los límites establecidos es muy pequeña (3%, 1%, 6% y 4% respectivamente), mientras que el PbA no sobrepasa

los límites en ningún caso. La superficie altamente contaminada en ZnA muestra una clara disminución de más del 80% con respecto a 1998, aunque continúa gravemente afectado el 13% de la superficie de los suelos básicos.

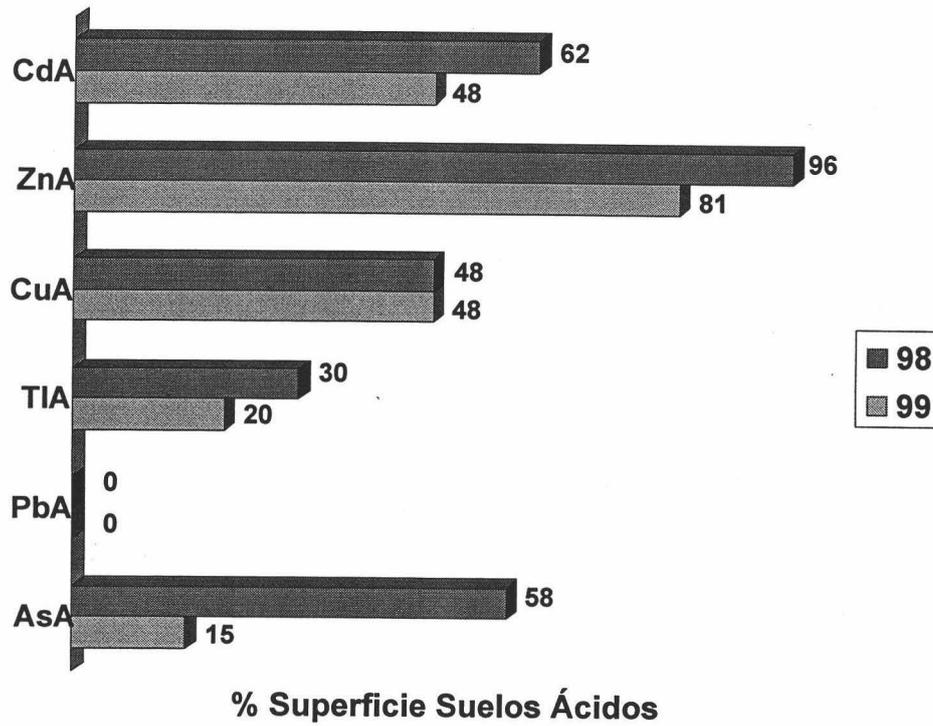


Figura 7.2.5 Porcentaje de superficie de los suelos ácidos (0-10 cm) que supera los niveles críticos en las formas solubles en ambos muestreos.

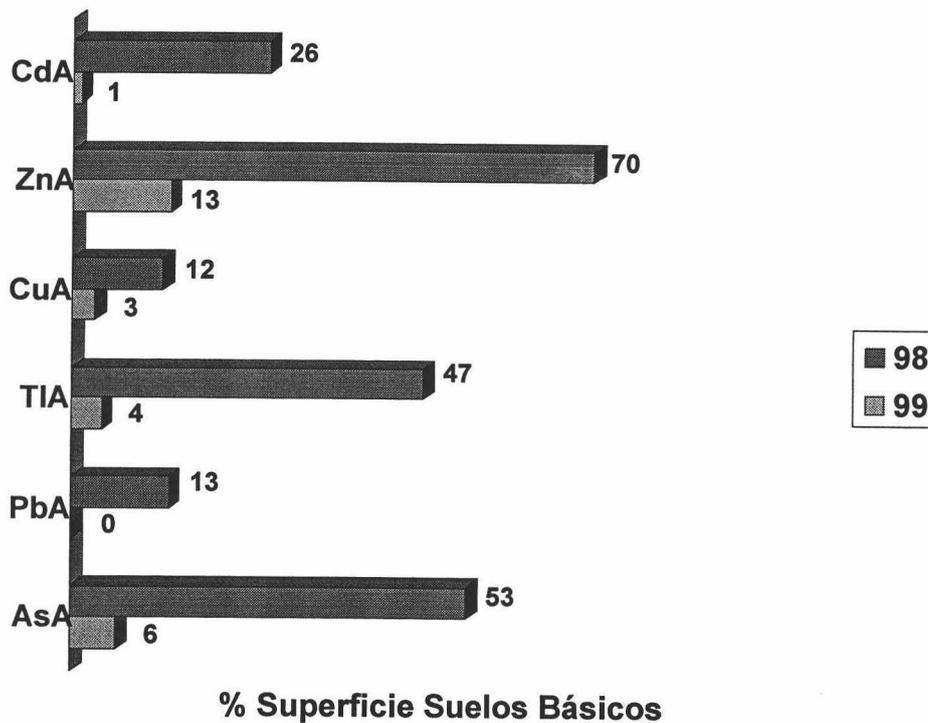


Figura 7.2.6 Porcentaje de superficie de los suelos básicos (0-10 cm) que supera los niveles críticos en las formas solubles en ambos muestreos.

7.3 FORMAS EXTRAÍBLES CON CaCl_2

Tanto en los suelos ácidos como en los básicos, la cantidad extraíble con CaCl_2 de cada elemento está también directamente relacionada lineal y significativamente con el contenido total, aunque el porcentaje extraído es muy diferente y, a su vez, varía considerablemente entre los suelos ácidos y básicos.

En los suelos ácidos (Fig. 7.3.1) el 25.5% del total de Zn y el 27% del total de Cd son extraíbles con CaCl_2 , les sigue el Cu con un 6.4% extraíble del CuT y, por último, el Pb, As y Tl en los que las cantidades extraíbles son menores del 1.5% del total.

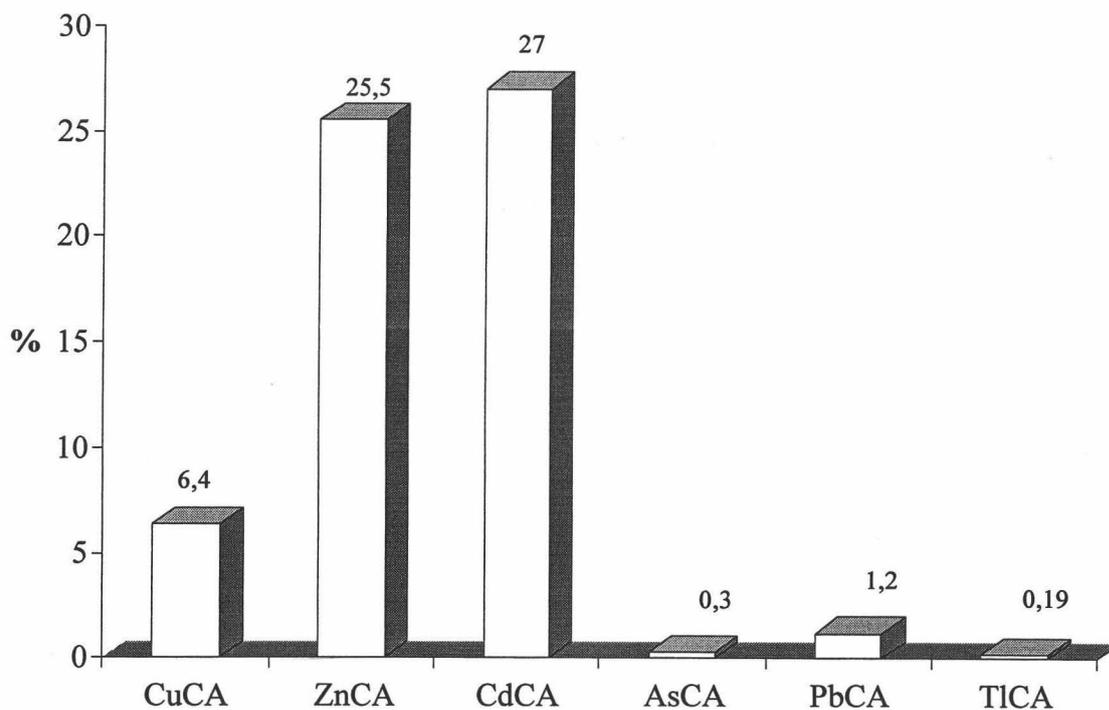


Fig. 7.3.1 Porcentaje de las formas extraíbles con CaCl_2 de los distintos elementos con respecto al contenido total en los suelos ácidos.

En relación con los suelos ácidos, en los básicos (Fig. 7.3.2) se reduce drásticamente el porcentaje de Cu, Zn, Cd y Pb extraíble con CaCl_2 (en torno al 80% en el caso del Cd, 85% en el caso del Cu, 90% en el caso del Pb y 95% en el caso del Zn); por el contrario, se incrementa el de As (aproximadamente en un 1000%); mientras que el Tl extraíble con CaCl_2 no está significativamente relacionado con el TIT en los suelos básicos.

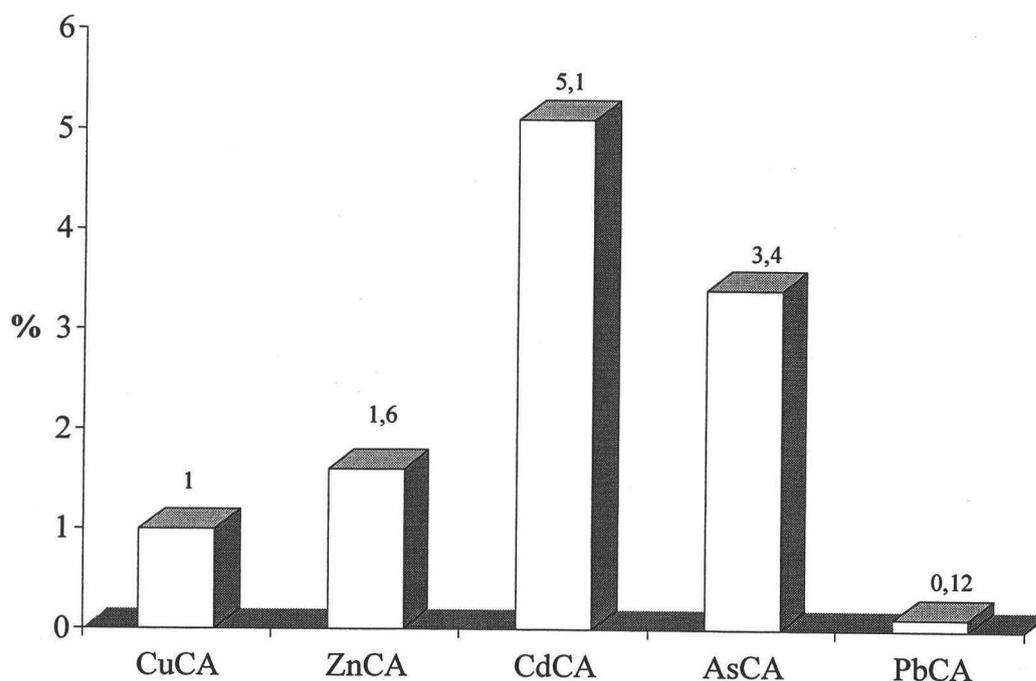


Fig. 7.3.2 Porcentaje de las formas extraíbles con CaCl_2 de los distintos elementos con respecto al contenido total en los suelos básicos.

Si se compara el porcentaje extraíble con CaCl_2 con el soluble en agua, se puede deducir, por diferencia, el porcentaje de cada elemento que es teóricamente cambiante (Tabla 7.3.1). Así, en los suelos ácidos las formas solubles de Cd y, sobre todo, de Zn predominan sobre las cambiables; tendencia que se invierte en los básicos, donde las formas cambiables predominan sobre las solubles, especialmente en el caso del Cd. En el caso del Cu, las formas cambiables y solubles son equivalentes en los medios ácidos, mientras que en los básicos el cambiante es cuatro veces superior al soluble. En el caso del As, el cambiante es superior al soluble en todos los suelos, aunque la relación cambiante/soluble es muy superior en los suelos básicos. Pb y Tl cambiables son superiores a los solubles en los medios ácidos, mientras que en los básicos ambas formas son equiparables en el caso del Pb y no se han podido determinar en el caso del Tl ya que no existe una relación significativa entre TICA y TIT.

Elemento	Ácidos		Básicos	
	Soluble %	Cambiable %	Soluble %	Cambiable %
Cu	3.0	3.4	0.2	0.8
Zn	21.5	4.0	0.6	1.0
Cd	16.6	10.4	1.0	4.1
As	0.03	0.27	0.08	3.32
Pb	0.05	1.15	0.06	0.06
Tl	0.01	0.18	0.27	-

Tabla 7.3.1 Porcentaje de las formas solubles y cambiables con respecto al total de los distintos elementos en función del tipo de suelo.

De acuerdo con estos resultados, la capacidad que tienen los distintos elementos de unirse al complejo de cambio seguirían las secuencias:

Suelos ácidos

$Cd > Zn \gg Cu > Pb > As > Tl$

Suelos básicos

$Cd > As > Zn > Cu > Pb > Tl$

que ponen de manifiesto que, en relación al contenido total, el Cd es el elemento que mayor tendencia tiene a ser fijado por el complejo de cambio del suelo, independientemente de su carácter ácido o básico. En los suelos ácidos le siguen el Zn y el Cu, mientras que en los básicos le sigue el As. En ambos tipos de suelos, el Tl es el elemento menos susceptible a ser fijado por el complejo de cambio.

7.4 FORMAS ESPECÍFICAMENTE EXTRAÍBLES CON ÁCIDO ACÉTICO (AC), EDTA Y OXÁLICO-OXALATO (OX)

La estimación de las formas específicamente extraíbles con cada reactivo se ha hecho restando a la cantidad extraída con cada uno de ellos la extraída con $CaCl_2$ (Fig. 7.4.1)

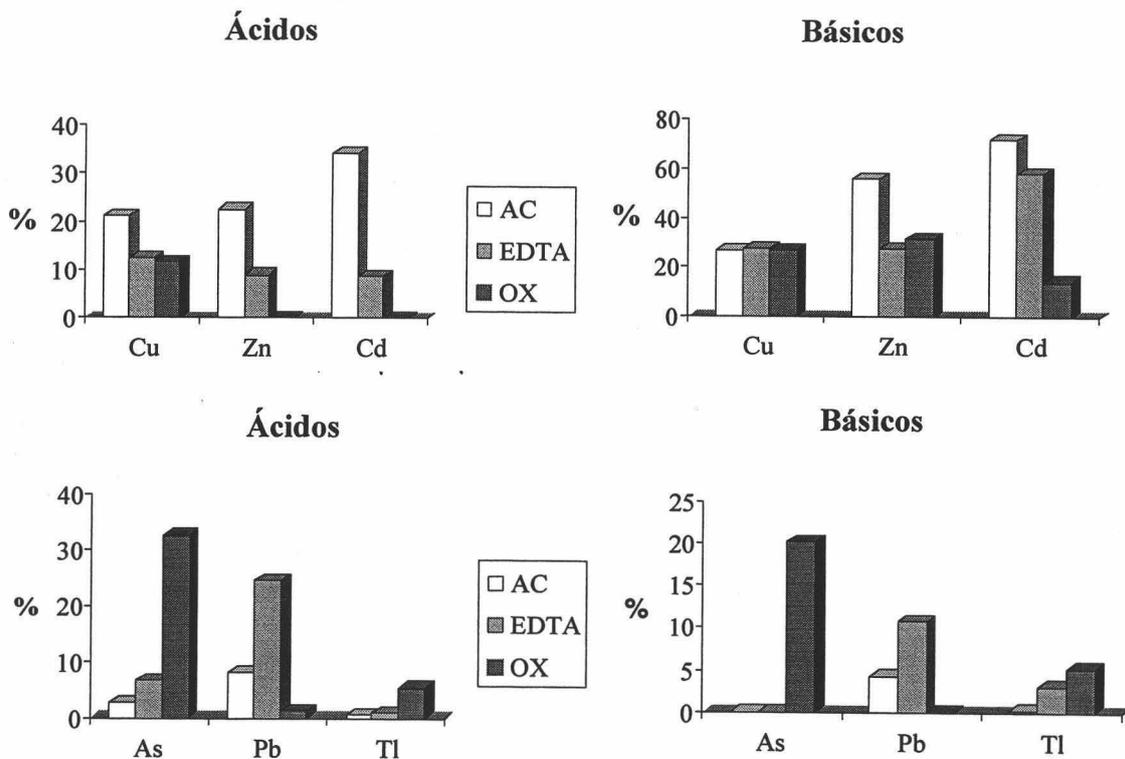


Fig. 7.4.1 Porcentaje específicamente extraído de cada elemento con respecto al total por ácido acético (AC), EDTA y oxálico-oxalato (OX) en función del tipo de suelo.

Si consideramos que el oxálico-oxalato extrae específicamente los elementos unidos a los óxidos, tendremos que concluir que el Zn y Cd no son fijados por estos constituyentes en los suelos ácidos; al tiempo que el Pb es muy poco fijado tanto en suelos ácidos como básicos. No obstante, el ZnT y CdT en los suelos ácidos, y el PbT de los suelos ácidos y básicos (ecuaciones [6.3.3], [6.4.3], [6.6.2] y [6.6.3] respectivamente), están relacionados significativamente con el contenido en Fe_0 . Esta relación significaría que al precipitar el Fe de la solución contaminante precipitan también estos elementos, aunque no de forma conjunta y, por tanto, el hierro no sería el responsable de la fijación del Zn y Cd en los suelos ácidos ni casi del Pb en todos los tipos de suelos. Por el contrario, las mayores cantidades de Tl y, sobretodo, de As son extraídas con oxálico-oxalato tanto en los medios ácidos como básicos, indicando que tanto el As (ecuaciones [6.5.2] y [6.5.3]) como el Tl (ecuaciones [6.7.2] y [6.7.3]) son adsorbidos fundamentalmente por óxidos de hierro; los cuales son poco solubilizados por ácidos como el acético o acomplejados por el EDTA, ya que su extracción por estos reactivos es claramente menor.

El ácido acético, en todos los suelos, es el reactivo más efectivo en la extracción de Cu, Zn y Cd, aunque en los suelos básicos los tres reactivos extraen cantidades similares de Cu. Esto indicaría que los tres elementos se fijan en el suelo en forma compuestos cuya extracción es más efectiva por acidificación que por complejación con el EDTA. Destaca la elevada extracción de Zn y Cd en los medios básicos que vendría a coincidir con su mayor precipitación en forma de compuestos insolubles en agua, incluyendo carbonatos de Zn y Cd, que son solubles mediante acidificación (Papadopoulos y Rowell, 1988). En los suelos básicos, parte del Cu, Zn y Cd estarían adsorbidos por oxi-hidróxidos, sobre todo de Al (ecuaciones [6.2.3], [6.3.4] y [6.4.4] respectivamente). En el caso del Cu, también en los suelos ácidos estaría adsorbido en gran parte por los óxidos de Fe (ecuación [6.2.2]). En cualquier caso, la solubilización por acidificación de los compuestos de Cu es menor que la de los compuestos de Zn y Cd.

Por último, el EDTA es el reactivo más efectivo en la extracción del Pb, por lo que debe de formar compuestos relativamente poco solubles en ácidos y no extraíbles con oxálico-oxalato, pero en los que el Pb puede ser más fácilmente acomplejado por EDTA, probablemente sulfatos de plomo (Monterroso y Macías, 1998).

7.5 ANÁLISIS CONJUNTO DE LOS ELEMENTOS

Dado que el ácido acético, EDTA y oxálico-oxalato pueden llegar a extraer elementos asociados a las mismas formas (a óxidos, a precipitados inorgánicos, a carbonatos, etc.), este análisis lo hemos realizado comparando en cada elemento el porcentaje de extracción selectiva más elevado (estimado por diferencia entre la cantidad extraída por cada reactivo y la extraída con $CaCl_2$), el porcentaje soluble (extraído con agua) y el cambiante (estimado por diferencia entre el extraído con $CaCl_2$ y agua). Así mismo se incluye la fracción residual que sería la diferencia entre el total del elemento y la cantidad extraída por el reactivo más efectivo; es decir, que extrae la mayor cantidad de elemento.

Los resultados de este estudio comparativo ponen de relieve que el Zn y Cd presentan un comportamiento muy similar. Son los más solubles en los suelos ácidos, solubilizándose en torno al 20% del total del elemento (algo más soluble el Zn que el Cd); la fracción cambiabile, aunque inferior a la soluble, es también relativamente elevada (superior la del Cd); y ambos son extraíbles fundamentalmente con ácido acético (más el Cd que el Zn), indicando que forman precipitados inorgánicos solubles en ácido. En los suelos básicos también muestran un comportamiento paralelo, disminuyendo considerablemente la fracción soluble (en torno al 95%) y la cambiabile (en torno al 75% el Zn y al 60% el Cd) con relación a los suelos ácidos; al tiempo que se incrementa considerablemente la fracción extraíble con ácido acético, lo que indica que precipitan en forma de compuestos minerales que siguen siendo solubles en ácido (probablemente precipiten en gran parte en forma de carbonatos).

El Cu, hasta cierto punto, presenta un comportamiento similar al Zn y Cd. Así, en los suelos ácidos, las fracciones solubles y cambiabile, aunque menores que en el caso del Zn y Cd, son relativamente elevadas. Ambas formas se reducen drásticamente en los suelos básicos (95% el porcentaje soluble y 75% el cambiabile). La diferencia fundamental estriba en que los precipitados inorgánicos que forma son extraíbles en cantidades similares por los tres reactivos, de hecho en medio básico el reactivo que mayor porcentaje extrae es el ácido acético y en medio ácido es el EDTA; lo que se podría interpretar como que, en su mayor parte, se asocia a óxidos de los que puede ser acomplejado por EDTA o solubilizado con ácido acético.

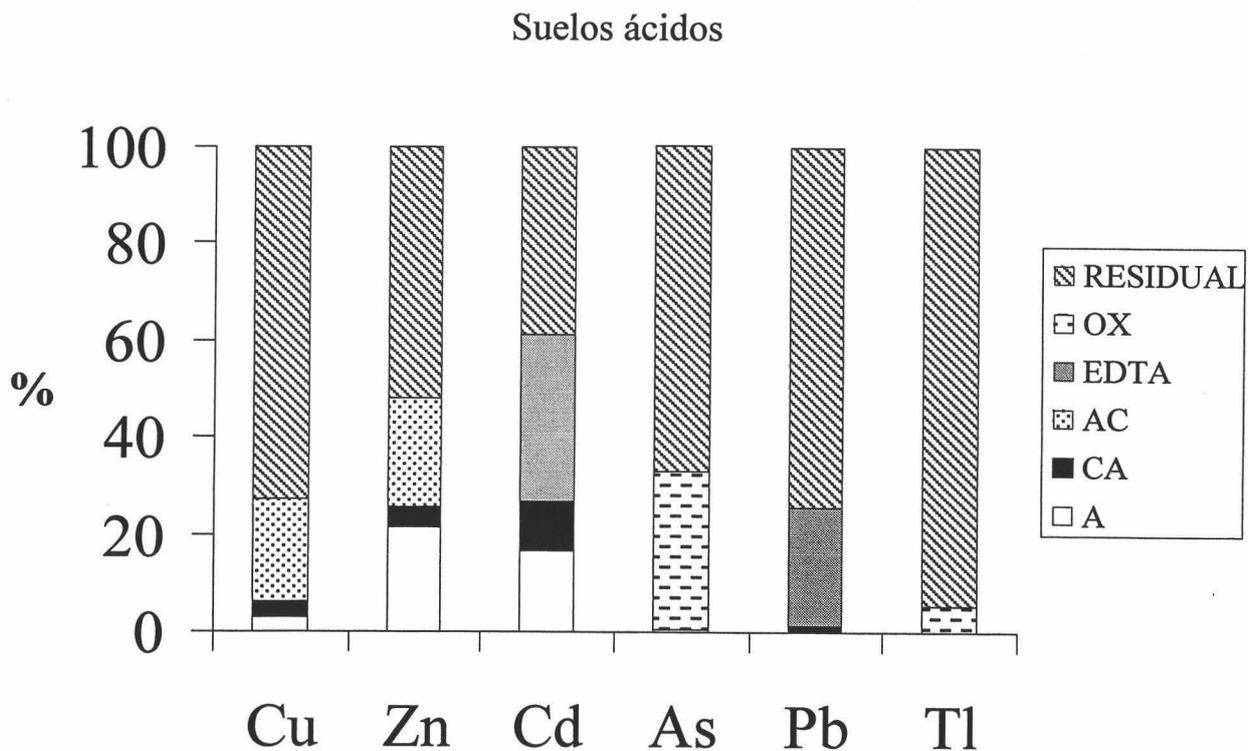


Fig. 7.5.1 Porcentaje soluble, cambiabile y el extraído específicamente por el reactivo que más extrae de cada elemento en los medios ácidos.

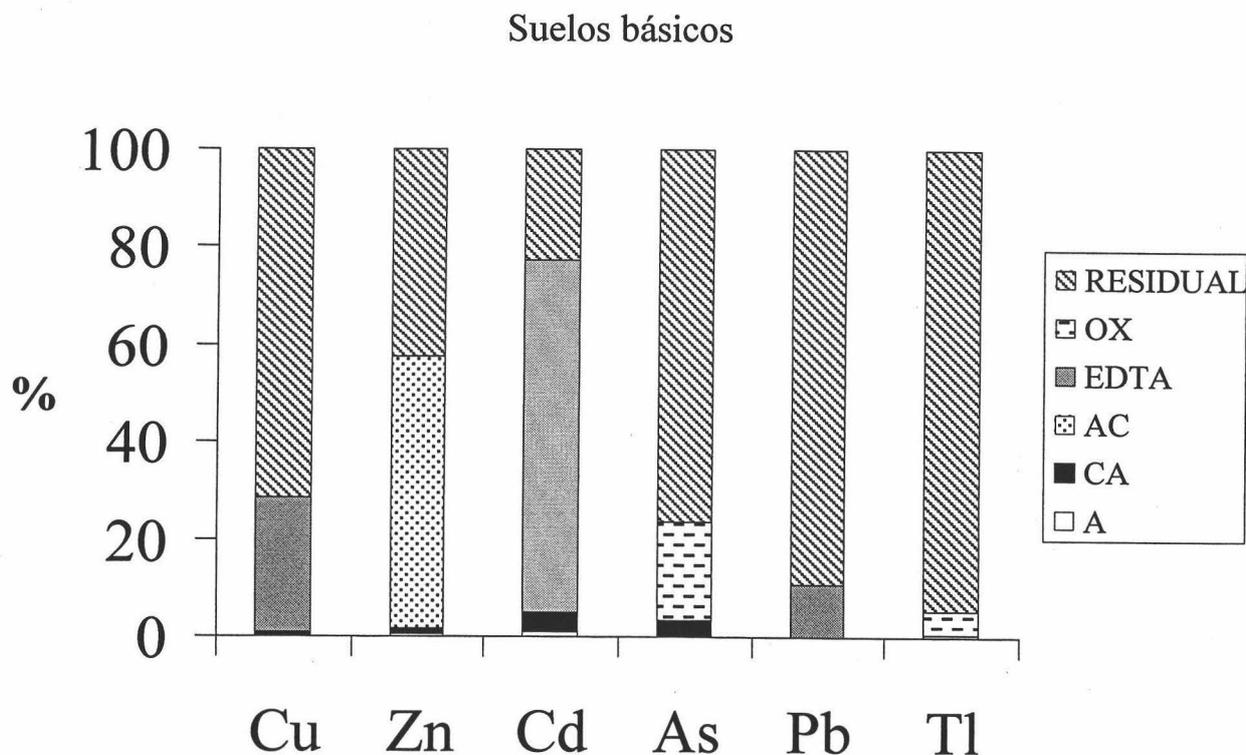


Fig. 7.5.2 Porcentaje soluble, cambiante y el extraído específicamente por el reactivo que más extrae de cada elemento en los medios básicos.

El As y Tl también presentan un comportamiento paralelo. Las fracciones solubles son muy pequeñas tanto en suelos ácidos como básicos; las cambiables son muy bajas en suelos ácidos, aunque se incrementan en los básicos; y ambos, en todos los suelos, son extraídos fundamentalmente con oxálico-oxalato, indicando que se asocian a óxidos en los que son difícilmente acomplejados por EDTA o disueltos por el ácido-acético.

El Pb presenta un comportamiento peculiar. Las fracciones solubles y cambiables son muy bajas tanto en medio ácido como básico, siendo extraído fundamentalmente por EDTA; lo que indica que forma precipitados inorgánicos que son fácilmente acomplejados por este reactivo, pero no disueltos por ácido acético ni por oxálico-oxalato. Probablemente precipite fundamentalmente como sulfatos.

Por último, destacar que la fracción residual de los elementos más insolubles (Pb, Tl y As) es particularmente elevada, disminuye considerablemente en los más solubles (Cd y Zn) y el Cu, con una solubilidad intermedia, presenta también unas cantidades intermedias.

8. CONCLUSIONES

- El vertido de lodos y aguas ácidas procedentes de la balsa de acumulación de estériles de la mina de pirita de Aznalcóllar produjo, en los primeros 10 cm de los suelos, un incremento muy acusado en ciertos elementos. La concentración en Zn y Tl se incrementó 4 veces, la del Cu 5 veces, la del Cd 6 veces y las de As y Pb 9 veces con respecto a los suelos no contaminados. Al tiempo que se superaron los niveles críticos establecidos para estos metales en el 82% (As), 39% (Zn), 24% (Pb), 14% (Tl), 11% (Cu) y 9% (Cd) de la superficie total afectada por los lodos.
- *The toxic spill from the Aznalcóllar pyrite mine caused a sharp increase in the upper 10 cm of the soils in certain pollutants. Values in Zn and Tl rising 4-fold, Cu 5-fold, Cd 6-fold, and As and Pb 9-fold with respect to levels in unaffected soils. The maximum level established for As was exceeded in 82% of the affected surface area, for Zn 39%, Cu 24%, Tl 14%, Cu 11% and Cd 9%.*
- La mayor parte del Cu, Zn y Cd (y en menor medida el Tl), se infiltró en los suelos a través de las aguas ácidas procedentes del vertido y de la oxidación de los lodos depositados sobre ellos; mientras que la mayor parte del As y Pb penetraron en los suelos formando parte de la fase sólida (lodos).
- *Most of the Cu, Zn and Cd (and to a lesser Tl) penetrated the soil in the acidic water form the spill and from the oxidation of the tailings covering the soil, whereas most of the As and Pb penetrated with the solid phase of the spill.*
- Zn y Cd presentan un comportamiento muy similar. Son los más solubles en los suelos ácidos (en torno al 20% del total de cada elemento) y ambos se extraen en mayor cantidad con ácido acético, indicando que forman precipitados inorgánicos solubles en ácido. En los suelos básicos y carbonatados, en relación con los ácidos, la fracción soluble disminuye considerablemente (en torno al 95%) pero la fracción extraíble con ácido acético se incrementa, lo que indica que precipitan en forma de compuestos minerales que siguen siendo solubles en ácido (probablemente formen parte de carbonatos).
- *Zinc and Cadmium behave similarly. In acidic soils, these elements are most soluble (roughly 20% of their total content), and both are best extracted with acetic acid, indicating precipitation of acid-soluble compounds. In basic soils the soluble fraction is considerably lower than in acid soils, but the fraction extractable with acetic acid is considerably higher, implying that a great proportion of the Zn and Cd precipitates in form of carbonates.*

- En los suelos ácidos el Cu soluble es más elevado que el As, Pb y Tl, pero menor que el Zn y Cd. En los suelos básicos, al igual que el Zn y Cd, se reduce drásticamente su solubilidad (un 95%). Los precipitados inorgánicos que forma son extraíbles en cantidades similares por los tres reactivos, lo que se podría interpretarse como que, en su mayor parte, son adsorbidos por óxidos de los que puede ser acomplejado por EDTA o solubilizado con ácido acético. En los medios ácidos se adsorbe fundamentalmente por los óxidos de hierro, mientras que en los básicos son los óxidos de aluminio los más activos.
- *In acidic soils, values for soluble Cu were higher than for As, Pb and Tl, but lower than for Cd and Zn. In basic soils, Cu, like Zn and Cd, become far less soluble. The Cu precipitated is extracted in similar quantities by the three reagents (acetic acid, EDTA, oxalic-oxalate), apparently indicating that these elements are adsorbed by oxides which can be complexed by EDTA or solubilized by acetic acid. In acid soils Cu is adsorbed by iron oxides, but in basic soils is adsorbed mainly by aluminium oxides.*
- El As y Tl también presentan un comportamiento paralelo entre ellos. Las fracciones solubles son muy pequeñas tanto en suelos ácidos como básicos y las cambiables son muy bajas en suelos ácidos pero se incrementan en los básicos. Ambos elementos, en todos los suelos, son extraídos fundamentalmente con oxálico-oxalato, indicando que son adsorbidos prioritariamente por óxidos de hierro, de los que son difícilmente acomplejados por EDTA o disueltos por el ácido-acético.
- *Tl and As have a similar behaviour. In all soils they have a very low solubility, and exchangeable forms are very low in acid soils, but increase in basic soils. Oxalic-oxalate extracted the highest quantities in all soils, indicating an adsorption by iron oxides.*
- El Pb presenta un comportamiento diferente. Las fracciones solubles y cambiables son muy bajas tanto en medio ácido como básico, siendo extraído fundamentalmente por EDTA; lo que indica que forma precipitados inorgánicos de los que son fácilmente acomplejados por este reactivo, pero no disueltos por ácido acético ni por oxálico-oxalato. Probablemente precipite en forma de sulfatos.
- *Pb has a different behaviour. Soluble and exchangeable forms are very low in all soils. EDTA extracted the highest quantities, indicating a formation of inorganic compounds not dissolved by acetic acid or oxalic-oxalate, presumably as lead sulphate.*
- En 1999, tras las labores de relimpieza y encalado, las cantidades totales de los elementos descienden con respecto al año anterior, fundamentalmente en los suelos más contaminados. No obstante, el porcentaje del total de la superficie afectada que supera los niveles máximos en Cd en los primeros 10 cm del suelo, es el único que disminuye claramente en 1999 con relación a 1998; mientras que el porcentaje que supera los niveles máximos en Cu, As y Tl se mantiene prácticamente igual, y el que supera los niveles máximos en Zn y Pb se incrementa considerablemente en 1999 con respecto a 1998, especialmente en los suelos ácidos sin carbonatos.
- *In 1999, after the second cleaning and liming efforts, total amounts of elements diminish in relation to 1998, mainly in the most polluted soils. However, the*

percentage of the total surface area (0-10 cm) exceeding the critical levels, decrease only in the case of Cd; the values for Cu, As and Tl stay the same; and the surface area exceeding the critical levels for Zn and Pb markedly increases in 1999 in relation to 1998, mainly in the acidic soils.

- Las formas solubles y biodisponibles disminuyen claramente en 1999 (un año después del accidente), no superándose los límites máximos de Pb soluble en ninguna de las muestras analizadas. No obstante, los niveles máximos solubles de los demás elementos, aunque disminuyen con respecto a 1998, se siguen superando en un determinado porcentaje de la superficie afectada por los lodos (8% en el caso del As y Tl, 13% en el caso del Cd y Cu y 30% en el caso del Zn).
- *Soluble and bio-avaliable forms markedly decrease one year after the accident. Soluble Pb did not exceed the critical levels in any soil in 1999. However, the maximum levels for the other soluble elements also decrease in relation to 1998, but the surface area critically affected was still the 8% in the case of As and Tl, 13% in the case of Cd and Cu, and 30% in the case of Zn.*



9. BIBLIOGRAFÍA

- Abd-Elfattah, A. y Wada, K. (1981) Adsorption of lead, copper, zinc, cobalt and cadmium by soils that differ in cation-exchange materials. *Journal of Soil Science*. 32:271.
- Adriano, D.C. (1986) Trace elements in the terrestrial environment. Springer-Verlag, New York.
- Adriano, D.C., Chlopecka, A., Kaplan, D.L., Clijsters, H., Vangronsveld, J. (1997) Soil contamination and remediation: philosophy, science and technology. In *Contaminated soils*. Prost (ed.) INRA. París.
- Aguilar Campos, M. (1995) Informe remitido a la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía.
- Alastuey, A., García-Sánchez, A., López, F. y Querol, X. (1999) Evolution of pyrite mud weathering and mobility of heavy metals in the Guadiamar valley after de Aznalcóllar spill, south-west Spain. *The Science of the Total Environment*. 242(1-3): 41-55.
- Allaway, W.H. (1968) Agronomic control over the environmental cycling of trace elements. *Advances in Agronomy*. 20:235-274.
- Alloway, B.J. (1995) (ed.) Heavy metals in soils. 2nd edition. Blackie Academic and Professional, London. England.
- Alloway, B.J., Thornton, I., Smart, G.A., Sherlock, J. y Quinn, M.J. (1988) The Science of the total environment. 75:41-69.
- Almodóvar, G.R., Sáez, R., Pons, J.M. y Maestre, A. (1998) Geology and genesis of the Aznalcóllar massive sulphide deposits, Iberian Pyrite Belt, Spain. *Miner. Deposita*. 33:111-136.
- APIRSA (1979) Las piritas de Aznalcóllar. In: *Andaluza de piritas, S.A. Catalog. Aznalcóllar*. Andaluza de Piritas, S.A. Sevilla.
- Arambarri, P., Cabrera, F., Toca, C., Díaz, E. y Almarza, J. (1981) La contaminación en la zona minera y en la zona agrícola del río Guadiamar. Simposio sobre el agua en Andalucía. Granada. España. 2:817-832.
- Arambarri, P., Cabrera, F. y Toca, C. (1984) La contaminación del río Guadiamar y su zona de influencia, marismas del Guadalquivir y Coto de Doñana, por residuos de industrias mineras y agrícolas. *C.S.I.C. (Consejo Superior de Investigaciones Científicas)* 174.
- Arambarri, P., Cabrera, F. y González-Quesada, R. (1996) Quality of the surface waters entering the Doñana National Park (south-western Spain) *The Science of the Total Environment*. 191: 185-196.
- Baize, D. (1997) Teneur totales en éléments traces métalliques dans les sols (France) I.N.R.A. editions. Paris. France.
- Baker, D.E. y Senft, J.P. (1995) Koper. p.179-205. In *Heavy metals in soils*. 2nd edition. B.J. Alloway (ed.) Blackie Academic and Profesional. Glasgow. UK.
- Barahona, E. e Iriarte, A. (1984) Determinaciones analíticas en suelos. Normalización de métodos I.V. Determinación de carbonatos totales y caliza activa (Grupo de trabajo de normalización de métodos analíticos) En: *Actas del I Congreso de la Ciencia del Suelo*. Madrid I. p. 53-69.

- Bascomb, C.L. (1961) A calcimeter for routine use on soil samples. *Chem. Ind.* 1826-1827.
- Beckett, P.H.T. (1989) The use of extractants in studies on trace metals in soils, sewage sludge, and sludge-treated soils. p.143-176. In *Advances in Soil Science*. B.A. Stewart (ed.) vol.9. Springer-Verlag. New York.
- Benito, V., Devesa, V., Muñoz, O., Suñer, M.A., Montoro, R., Baos, R., Hiraldo, F., Ferrer, M. y Fernández, M. (1999) Trace elements in blood collected from birds feeding in the area around Doñana National Park affected by the toxic spill from the Aznalcóllar mine. *The Science of the Total Environment*. 242(1-3): 309-323.
- Berrow, M.L. y Reaves, G.A. (1984) Background levels to trace elements in soils. In *Proc. First International Conference on Environmental Contamination*, London, p.333-340. CEP Consultants.Edinburgh.
- Bigham, J.M. y Nordstrom, D.K. (2000) Iron and aluminum hydroxysulfates from acid sulfate waters. In *Sulfate Minerals. Reviews in mineralogy and geochemistry*. Alpers, C.N., Jambor, J.L. y Nordstrom, D.K. (Eds) Mineral Soc of Amer Geochem Soc. vol 40:351-403.
- Blasco, J., Arias, A.M. y Sáenz, V. (1999) Heavy metals in organisms of the river Guadalquivir estuary: possible incidence of the Aznalcóllar disaster. *The Science of the Total Environment*. 242(1-3): 249-259.
- Bohn, Hl., McNeal, B.L. y O'Connor, G.A. (1985) *Soil Chemistry*. Wiley Interscience. Wiley & Sons, New York.
- Bowen, HLM (1979) *Environmental Chemistry of the Elements*. Academic Press, New York.
- Cabrera, F., Toca, C., Diaz, E. y Arambarri, P. (1984) Acid mine-water and agricultural pollution in a river skirting the Doñana National Park (Guadiamar river, southwestern Spain) *Water Res.* 18:1469-1482.
- Cabrera, F., Soldevilla, M., Córdón, R. y Arambarri, P. (1987) Heavy metal pollution in the Guadiamar river and the Guadalquivir estuary (SW Spain) *Chemosphere*. 16:463-468.
- Cabrera, F., Clemente, L., Díaz Barrientos, E., López, R. y Murillo, J.M. (1999) Heavy metal pollution of soils affected by the Guadiamar toxic flood.) *The Science of the Total Environment*. 242(1-3): 117-129.
- C.E.B.A.C. (1978) VII Reunión Nacional de Suelos. Guía de las excursiones científicas. Sociedad Española de la Ciencia del Suelo. (Centro de Edafología Aplicada del Cuarto) Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Sevilla.
- C.E.I. (1985) Mapa geológico-minero de Andalucía. Consejería de Economía e Industria. Dirección General de Industria, Energía y Minas. Junta de Andalucía. Sevilla.
- Chao, T.T. y Zhou, L. (1983) Extraction techniques for selectives dissolution of amorphous iron oxides from soil and sediments. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 36:764-768.
- Christensen, T.H. (1987) Cadmium soil sorption at low concentrations: VIII- Correlations with soil parameters. *Water, air and soil pollution*, 44:71-82.
- C.M.A. (1998) Informe al Parlamento de Andalucía sobre las consecuencias de la rotura de la balsa de estériles de las minas de Aznalcóllar. Presentado ante el Pleno el 12 de Mayo de 1998. Anexo documental. Consejería de Medio Ambiente (ed.) Junta de Andalucía. Sevilla.
- C.M.A. (1999a) Disposiciones de la Junta de Andalucía relativas a la rotura de la balsa de decantación de la mina de Aznalcóllar. Consejería de Medio Ambiente (ed.) Junta de Andalucía. Sevilla.

- C.M.A. (1999b) Los criterios y estándares para declarar un suelo contaminado en Andalucía y la metodología y técnicas de toma de muestras y análisis para su investigación. Informe de las Universidades de Granada, Huelva y Sevilla. Consejería de Medio Ambiente (ed.) Junta de Andalucía. Sevilla.
- Cochran, W.G. (1977) Sampling Techniques, 3rd ed. Wiley. New York.
- Coopers & Lybrand S.A. (1998) Informes sobre el seguimiento del accidente de Aznalcóllar. Junta de Andalucía. Consejería de Medio Ambiente. 59.
- Crafts, A.S. (1934) Science. 79:62.
- C.S.I.C. (1998) Informes científicos sobre el seguimiento del accidente de Aznalcóllar (9 informes) Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Consejería de Medio Ambiente (ed.) Junta de Andalucía. Sevilla.
- Davies, B.E. (1995) Lead. p.206-223. In Heavy metals in soils. 2nd edition. B.J. Alloway (ed.) Blackie Academic and Profesional. Glasgow. UK.
- Davies, B.E. (1992) Water, Air Soil Pollution, 63:331-342.
- Davies, B.E. (1983) Geoderma, 29:67-75.
- Day, F.H. (1963) Chemical elements in nature. Harrap. London. UK.
- Díaz-Barrientos, E., Madrid, L. y Cardo, I. (1999) Effect of flood with mine wastes on metal extractability of some soils of the Guadiamar river basin (SW Spain) The Science of the Total Environment. 242(1-3): 149-165.
- Dijkshoorn, W., Lampe, J.E.M. y Van Broekhoven, L.W. (1983) Netherland Journal of Agricultural Science, 31:181-188.
- Dudas, M.J. (1987) Accumulation of native arsenic in acid sulphate soils in Alberta. Canadian Journal of Soil Science, 67:317.
- Edwards, R. Lepp, N.W. y Jones, K.C. (1995) Other less abundant elements of potential environment significance (Thallium) p.330-335. In Heavy metals in soils. 2nd edition. B.J. Alloway (ed.) Blackie Academic and Profesional. Glasgow. UK.
- E.G.M.A.S.A. (1998) Plan de recuperación de las zonas afectadas por el vertido de lodos mineros en la cuenca del río Guadiamar. Apéndice II. Documento sectorial de suelos. Empresa de Gestión Medioambiental, S.A. Informe Técnico.
- Elkhatib, E.A., Bennett, O.L. y Wriqth, R.J. (1984) Kinetics of arsenite sorption in soils. Soil Science Society American Journal, 48:1025.
- El Pais, (1996) Diario del 20 de Enero de 1996. p.6.
- E.M.G.R.I.S.A. (1999) Procedimiento del muestreo de la segunda limpieza del cauce y las graveras del río Guadiamar para su posterior certificación. Empresa para la Gestión de Residuos Industriales. Sociedad Estatal. Informe presentado a la Confederación Hidrográfica del Guadalquivir.
- Ewers, W. (1991) Standards, guidelines and legislative regulatory concerning metals and their compounds. p. 707-711. In Metals and their compounds in the environment. E. Merian (ed.) VCH Publishers. Weinheim. Alemania.
- FAO, ISRIC, ISSS. (1998) World Reference Base for Soil Resources. Roma.
- Farrah, H. y Pickering, W.F. (1977) The sorption of lead and cadmium species by clay minerals. Aust. J. Chem. 30:1417.
- Gallart, F., Benito, G., Martín-Vide, J.P., Benito, A., Prió, J.M. y Regüés, D. (1999) Fluvial geomorphology and hydrology in the dispersal and fate of pyrite mud particles released by the Aznalcóllar mine tailings spill. The Science of the Total Environment. 242(1-3): 13-26.
- Gandullo, J.M. (1994) Climatología y ciencia del suelo. Ed. Fundación Conde del Valle de Salazar. Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Montes. Madrid.
- García-Miragaya, J. y Page, A.L. (1978) Water, air and soil pollution. 8:289-299.
- García-Miragaya, J. (1984) Soil Science, 138:147-152.

- García-Vargas, M., Ruiz-Abrio, M.T. y Guerrero, M.A. (1980) Determinación de metales pesados por espectroscopía de absorción atómica en la cuenca de río Tinto. *Tecn. Invest. Medio Ambiente*. 2:12-24.
- Garrels, R.M. y Christ, C.L. (1965) *Solutions, minerals and equilibria*. Harper & Row, New York.
- Gilbert, R.O. (1987) *Statistical methods for environmental pollution monitoring*. Van Nostrand Reinhold. ITP. US. p.320.
- Gil Sotres, F., Leirós, M.C., González, M.V., Seoane, S., Codesio, C. y Guitián, F. (1989) Recuperación de las escombreras de minas de lignito en Galicia. 2. Influencia del encalado sobre las formas de acidez. *Anal. Edafol. Agrobio*. 48:101-122.
- Godin, P. (1983) Les sources de pollution des sols: essai de quantification des risques dus aux éléments traces. *Sci. Sol*. 2:73-87.
- González, M.J., Fernández, M. y Hernández, L.M. (1990) Influence of acid mine water in the distribution of heavy metals in soils of Doñana National Park. Application of multivariate analysis. *Environ. Technol*. 11:1027-1038.
- Graham, R.D. (1981) Absorption of copper by plant roots. p.141. In *Copper in soils and plants*. J.F. Loneragan, A.D. Robson y R.D. Graham (ed.) Academic Press, New York.
- Grimalt, J.O., Ferrer, M. y Macpherson, E. (1999) The mine tailing accident in Aznalcóllar. *The Science of the Total Environment*. 242(1-3): 3-11.
- Gupta, S.K. y Chen, K.Y. (1978) *Journal of Water Pollution. Control Fed*. 50:493.
- Heinrichs, H., Schultz-Dobrick, B y Wedepohl, K.J. (1980) *Geochim. Cosmochim. Acta* 44.1519-1532.
- Herms, U. y Brümmer, G. (1980) Einfluß der Bodenreaktion auf Löslichkeit und tolerierbare Gesamtgehalte an Nickel, Kupfer, Zink, Cadmium und Blei in Böden und kompostierbaren Siedlungsabfällen. *Landwirtschaftl. Forschung*. 33:408-423.
- Hoffmann, V.G.G., Schweiger, P. y Scholl, W. (1982) *Landwirtsch, Forschung*. 35:45
- Holmgren, G.G.S. (1967) A rapid citrate-dithionite extractable iron procedure. *Soil Sci. Soc. Am. Proc*. 31:210-211.
- Huang, P.M. (1975) Retention of arsenic by hydroxy-aluminum on surface of micaceous mineral colloids. *Soil Sci. Soc. Am. Proc*. 39:271.
- I.C.A. (1993) Crop response to high levels of Koper application. Final report. International Copper Assn. Ltd. Project N° 292.
- I.G.M.E. (1976) Mapa Geológico de España. E 1:50.000. "Sanlúcar la Mayor" (983:11-40) Instituto Geológico y Minero de España. Servicio de publicaciones del Ministerio de Industria. Madrid.
- I.G.M.E. (1977) Mapa Geológico de España. E 1:50.000. "Almonte" (1001:11-41) Instituto Geológico y Minero de España. Servicio de publicaciones del Ministerio de Industria. Madrid.
- I.G.M.E. (1986) Mapa Geológico de España. E 1:200.000. "Ayamonte-Huelva" (80-81) Instituto Geológico y Minero de España. Departamento de publicaciones del IGME. Madrid.
- I.N.M. (1991) Síntesis de los datos climáticos de Andalucía. Instituto Nacional de Meteorología. Madrid.
- Isenbeck, M., Schröter, J., Taylor, T., Fic, M., Pekdegen, A. y Matthes, G. (1987) Adsorption/desorption and solution/precipitation behavior of cadmium as influenced by the chemical properties of ground water and aquifer material. *Meyniana*. 39:7.

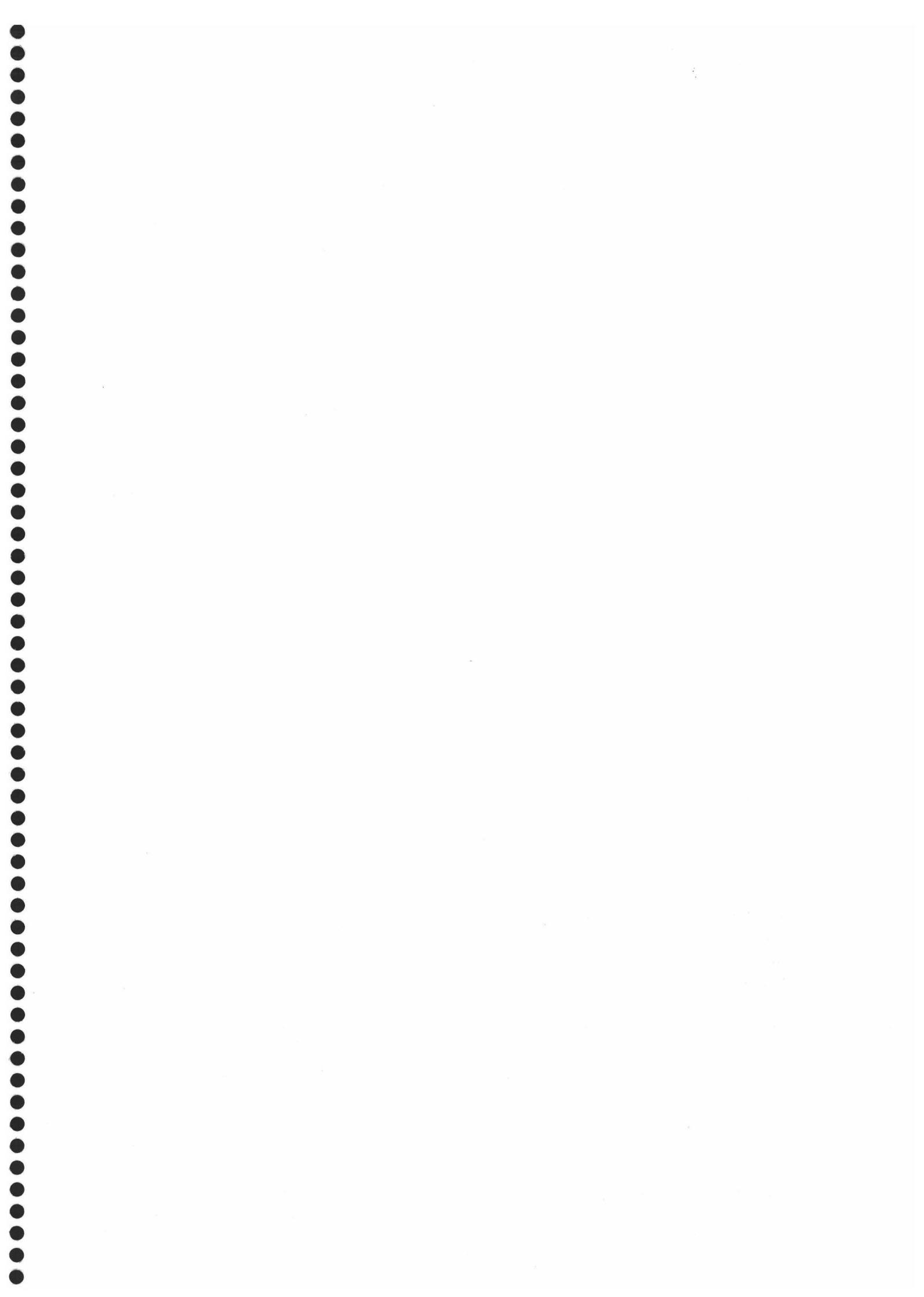
- John, M.K. (1972) Cadmium adsorption maxima of soil as measured by the Langmuir isotherm. *Can. J. Soil Sci.* 52:343.
- Jones, K.C., Peterson, P.J. y Davies, B.E. (1984) *Geoderma*. 33:157.
- Jopony, M. y Young, S. (1993) *Plant and Soil*, 151:273-278.
- Kabata-Pendias, A. y Pendias, H. (1992) *Trace elements in soils and plants* (2nd edition) CRC Press. Boca Raton, Florida.
- Kabata-Pendias, A. y Pendias, H. (2001) *Trace elements in soils and plants* (3rd edition) CRC Press. Boca Raton, Florida.
- Keeling, P. (1961) The examination of clays by IL/MA: *Transactions of the British Ceramic Society*, v. 60. p.217-244.
- Kelly, G. (1979) Greater London Council: Guidelines for contaminated soils. In *Site investigation and material problems. Proceedings of conference on reclamation of contaminated land*. Eastbourne. Society of the Chemical Industry. London.
- Kiekens, L. (1995) Zinc. p.284-305. In *Heavy metals in soils*. 2nd edition. B.J. Alloway (ed.) Blackie Academic and Profesional. Glasgow. UK.
- Korcak, R.J. y Fanning, D.S. (1985) *Soil Science*. 23-34.
- Lacey, E.T. y Lawson, F. (1979) Kinetics of the liquid-phase oxidation of acid ferrous sulfate by the bacterium *Thiobacillus ferrooxidans*. *Biotech. Bioeng.* 12:29-50.
- Lindsay, W.L. (1972) Zinc in soils and plant nutrition. *Advances in Agronomy*, 24:147.
- Logan, P.G., Lepp, N.W. y Phipps, D.A. (1984) Trace substance in environment. *Health*. 18:570.
- López-Pamo, E., Baretino, D., Antón-Pacheco, C., Ortiz, G., Arránz, J.C., Gumiel, J.C., Martínez-Pledel, B., Aparicio, M. y Montouto, O. (1999) The extent of the Aznalcóllar pyretic sludge spill and its effects on soils. *The Science of the Total Environment*. 242(1-3): 57-88.
- Louma, S.N. y Jenne, E.A. (1976) Estimating bio-availability of sediments-bound trace metals with chemical extractants. *Trace Subst. Environ. Ealth*. 10:343-351.
- Loveland, P.J. y Whalley, W.R. (1991) Particle size analysis. In: Smith, K.A. y Mullis, ChE. (Eds) *Soil analysis: physical methods*. New York. Marcel Dekker. 271-328.
- Manrique, A., Arroyo, Y., Nebreda, A.N. y Rodríguez, J. (1985) Niveles de metales pesados en los sedimentos actuales del Parque Nacional de Doñana. Madrid: Instituto Nacional de Investigaciones Agrarias (INIA):71.
- Manzano, M., Ayora, C., Domenech, C., Navarrete, P., Garralón, A. y Turrero, M.J. (1999) The impact of the Aznalcóllar mine tailing spill on groundwater. *The Science of the Total Environment*. 242(1-3): 189-209.
- Masscheloyne, P.J., Delaune, R.D. y Patrick, W.H. (1991) *Journal of Environmental Quality*, 20:522.
- McBride, M.B. (1981) Forms and distribution of copper in solid and solution phases of soil. In *Copper in soils and plants*. J.F. Loneragan, A.D. Robson y R.D. Graham (ed.) p. 25-45. Academic Press, New York.
- McKibben, M.A. y Barnes, H.L. (1986) Oxidation of pyrite in low temperature acidic solutions: Rate laws and surface textures. *Geochim Cosmochim Acta*. 50:1509-1520.
- McLaren, R.G. y Crawford, D.V. (1973) Studies on soil copper. I. The fractionation of Cu in soils. *Journal of Soil Science*. 24:172-181.
- McLaren, R.G., Swift, R.S. y Williams, J.G. (1981) The absorption of Koper by soil materials at low equilibrium solution concentrations. *Journal of Soil Science*. 32:247-256.
- Misra, S.G. y Tiwari, R.C. (1966) *Soil Science*. 101:465.

- Monterroso, M.C. (1995) Caracterización de los procesos edafogeoquímicos en una escombrera de estériles de lignito en proceso de restauración ambiental. Tesis doctoral. Universidad de Santiago. Dpto. Edaf. y Quim. Agric.
- Monterroso, M.C. y Macías, F. (1998) Procesos de inmovilización de elementos traza en aguas ácidas de mina. *Edafología*. 5:59-70.
- Moore, J.N., Ficklin, W.H. y Johns, C. (1988) *Environmental Science and Technology*, 22:432.
- Morin, K.A. y Hutt, N.M. (1994) Observed preferential depletion of neutralization potential over sulfide minerals in kinetic test: site-specific criteria for safe NP/AP ratios. International Land Reclamation and Mine Drainage Conference. Bureau of Mines Special Publication. SP 06A-94, 1:148-156.
- Murillo, J.M., Marañón, T., Cabrera, F. y López, R. (1999) Accumulation of heavy metals in sunflower and sorghum plants affected by the Guadiamar spill. *The Science of the Total Environment*. 242(1-3): 281-292.
- Nelson, C.H. y Lamothe, P.J. (1993) Heavy metal anomalies in the Tinto and Odiel river and estuary system, Spain. *Estuaries*. 16(3A):496-511.
- N.M.H.P.P.E. (1994) Netherlands Ministry of Housing, Physical Planning and Environment. Leidschendam, Holanda.
- Nordstrom, D.K. (1982) Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals. In: *Acid Sulfate Weathering*. Soil Sci. Soc. of Amer., Kitrick, J.A., Fanning, D.S. y Hossner, L.R. (Eds.) Madison, WI, 10:37-56.
- Nordstrom, D.K. (2000) Advances in the hydrogeochemistry and microbiology of acid mine waters. *Internat Geol Rev.* 42:499-515.
- Nordstrom, D.K. y Alpers, C.N. (1999) Geochemistry of acid mine waters. In: *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits. Part A. Processes, methods and health issues*. Plumlee, G.S. y Logsdon, M.J. (Eds) *Rev Econ Geol*. 6A:133-160.
- Norrish, K. (1975) The geochemistry and mineralogy of trace elements. p.55. In *Trace elements in soil-plant-animal systems*. D.J.D. Nicholas y A.R. Egan (ed.) Academic Press, New York.
- Novozamsky, I., Lexmond, T.H. y Houba V.J. (1993) A single extraction procedure of soil for evaluation of uptake of some heavy metals by plants. *Int Environ Anal Chem*. 51:47-58.
- N.R.C.C. (1978) Effects of arsenic in the Canadian environment. National Research Council of Canada. N° 15391. Ottawa, Canada.
- Nriagu, J.O. (1978) *The biogeochemistry of lead*. Ed. Nriagu, J.O. Elsevier Biomedical Press, Amsterdam, 18-88.
- O'Neill, P. (1995) Arsenic. p.105-121. In *Heavy metals in soils*. 2nd edition. B.J. Alloway (ed.) Blackie Academic and Profesional. Glasgow. UK.
- O.T.R.G. (1998) Proyecto de realización de enmiendas calizas posteriores a la retirada de lodos. Oficina Técnica para la Recuperación del Guadiamar. Informe presentado a la Consejería de Medio Ambiente. Junta de Andalucía. Sevilla.
- Pais, I. y Benton, J (Jr) (1997) *The handbook of trace elements*. St. Lucie Press. CRC press LLC. Florida. US.
- Palanques, A., Puig, P., Guillén, J., Querol, X. y Alastuey, A. (1999) Zinc contamination in the bottom and suspended sediments of the Guadalquivir estuary after the Aznalcóllar spill (south-western Spain) Control of hydrodynamic processes. *The Science of the Total Environment*. 242(1-3): 211-220.

- Palmer, M.E. (1978) Acidity and nutrient availability in colliery spoil. En: Environmental Management of Minerals Wastes. Goodman, G.T. y Chadwick, M.J. (Eds.) the Netherlands.
- Papadopoulos, P. y Rowell, D.L. (1988) The reactions of cadmium with calcium carbonate surfaces. *Journal of Soil Science*. 39:23-36.
- Peneva, N. (1976) Effect of organic matter on zinc retention and liability in the soil. *Pochvozn. Agrokhim.* 11:14.
- Pickering, W.F. (1979) Copper retention by soil/sediment components. In Copper in the environment. Part I: Ecological cycling. J.O. Nriagu (ed.) p. 217-253. Jhon Wiley, New York.
- Pinedo, I. (1963) Piritas de Huelva. Editorial Summa S.L., Madrid. 1003.
- Plant, J.A. y Raiswell, R. (1983) Principles of environmental geochemistry. p. 1-39. In I.Thornton (ed.) Applied environmental geochemistry. Academic Press, London.
- Pons, J.M., Agmalm, G. y Maestre, A.J. (1996) Modelo de zonación de Cu, Pb, Zn y Ag en el yacimiento de sulfuros masivos polimetálicos Los Frailes. *Bol. Geol. Miner. Madrid*. 107:663-672.
- Querol, X., Alastuey, A., López-Soler, A., Plana, F., Mesas, A., Ortiz, L., Alzaga, R., Bayona, J.M. y de la Rosa, J. (1999) Physico-chemical characterisation of atmospheric aerosols in a rural area affected by the Aznalcóllar toxic spill, south-west Spain, during the soil reclamation activities. *The Science of the Total Environment*. 242(1-3): 89-104.
- Quevanviller, Ph., Lachica, M., Barahona, E., Gómez, A., Rauret, G., Ure, A. y Muntan, H. (1998) Certified reference material for the quality control of EDTA and DTPA extractable trace metal contents in calcareous soils (CRM 6000) *Presenius J. Anal. Chem.* 360:505-511.
- Rendell, P.A., Batley, G.E. y Cameron, A.J. (1980) Adsorption as a control of metal concentrations in sediment extracts. *Environm. Sci. Technol.* 14:314-318.
- Ritsema, C.J. y Groenenberg, J.E. (1993) Pyrite oxidation, carbonate weathering, and gypsum formation in a drained potential acid sulfate soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 57:968-976.
- Rivas Martínez, S. (1987) Memoria del mapa de series de vegetación de España. ICON. Madrid.
- Saunders, D.A. y Hobbs, R.J. (1991) The role of corridors in conservation; what do we know and where do we go? *Nature Conservation*, 2: 421-427.
- Schermerhörhörn, L.J.G. (1971) An outline of the stratigraphy of the Iberian Pyrite Belt. *Bol. Geol. Min.* 82:239-268.
- Schwertmann, U. y Taylor, R.M. (1977) Iron oxides. In: Dixon J.B. y Webb, S.B. (Eds.) *Mineral in Environments*. Madison. Soil Sci. Soc. Am. 148-180.
- Sheppard, S.C., Gaudet, C. Sheppard, M.L., Cureton, P.M. y Wong, M.P. (1992) The development of assessment and remediation guidelines for contaminated soils, a review of the science. *Can. J. Soil Sci.* 75:359-394.
- Shkolnik, M.J. (1974) Microelements in plant life. *Izd. Nauka, Leningrad*. 323.
- Simón, M., Cabezas, O., García, I. y Martínez, P. (1994) Anew method for the estimation of total dissolved salts in saturation extracts of soils from electrical conductivity. *European Journal of Soil Sci.* 45:153-157.
- Simón, M., Ortiz, I., García, I., Fernández, E., Fernández, J., Dorronsoro, C. y Aguilar, J. (1999) Pollution of soils by the toxic spill of a pyrite mine (Aznalcóllar, Spain) *The Science of the Total Environment*. 242(1-3): 105-115.

- Simón, M., Martín, F., Ortiz, I., García, I., Fernández, J., Fernández, E., Dorronsoro, C. y Aguilar, J. (2001) Soil pollution by oxidation of tailings from toxic spill of a pyrite mine. *The Science of the Total Environment*. 279/1-3. p.63-74.
- Simón, M., Dorronsoro, C., Ortiz, I., Martín, F. y Aguilar, J. (2002) Pollution of carbonated soils in a Mediterranean climate due to a tailings spill. *European Journal of Soil Science* 53:(in press)
- Singer, P.C. y Stumm, W. (1970) Acid mine drainage: The rate determining step. *Science* 167: 1121-1123.
- Smith, I.C. y Carson, B.L. (1977) Trace metals in the environment. I. Thallium. *Ann. Arbor Science*, Ann. Arbor, Michigan.
- Soil Survey Staff (1951) *Soil Survey Manual*. Handbook 18. USDA. Washington DC.
- Soil Survey Staff (1999) *Soil Taxonomy*. Handbook 436. 2nd edition. USDA. Natural Resources Conservation Service. Washington DC.
- Sposito, G., Lund, L.J. y Chang, A.C. (1982) Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge. I: Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in solid phases. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46:260-264.
- SPSS v.9.0.1 (1999) SPSS Inc. Chicago. Il.
- Stover, R.C., Sommers, E. y Silveira, D.J. (1976) Evaluation of metals in waste-waters sludge. *Journal Water Poll. Control Fed.* 48:2165-2175.
- Stumm, W. y Morgan, J.J. (1981) *Aquatic Chemistry: An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*. John Wiley & Sons, New York.
- Swaine, D.J. (1955) The trace element content of soils. Commonwealth Bureau Soil Science. Technical Communication n° 48. C.A.B. Farnham Royal. Bucks. UK.
- Temmerman, L.O., Hoening, M. y Scokart, P.O. (1984) Determination of "normal" levels and upper limit values of trace elements in soils. *Z. Pflanzen, Bodenk.* 147:687-694.
- UNESCO (1981) Resolutions, <http://unesdoc.unesco.org/ulis/gcex.html>
- Ure, A.M. (1995) Methods of analysis for heavy metals in soils. p. 58-102. In: B.J. Alloway (ed.) *Heavy metals in soils*. 2nd ed. Blackie Academic and Professional. Glasgow. UK.
- Ure, A.M., Quevanviller, Ph., Muntau, H. y Griepink, B. (1993) Especiation of heavy metal in soils and sediments. An account of the improvement and harmonisation of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 51:135-151.
- Urrutia, M.M., García-Rodeja, E. y Macías, F. (1992) Sulphide oxidation in coal-mine dumps: Laboratory measurement of acidifying potential with H₂O₂ and its application to characterize spoil materials. *Environ. Manag.* 16:81-89.
- U.S.D.A. (1999) *Soil Taxonomy*. Soil Survey Staff. 2nd Edition. United States Department of Agriculture. Natural Resources Conservation Service. Agriculture handbook n° 436. Washington.
- U.S. Salinity Laboratory Staff (1973) Diagnosis and improvement of saline and alkaline soils. L.A. Richards (ed.) Handbook 60. USDA. Washington DC.
- Van Breemen, N. (1973) Soil forming processes in acid sulfate soils. In: H.Dost (ed.) *Acid sulfate soils*. Proc. Int. Symp. 1st. ILRI Publ. 18. Inst. for Land Reclam. And Improve. Wageningen, the Netherlands. Vol. 2:66-130.
- Van Geen, A., Adkins, J.F., Boyle, E.A., Nelson, C.H. y Palanques, A. (1997) A 120 yr record of widespread contamination from mining of the Iberian Pyrite Belt. *Geology*. 25(4):291-294.

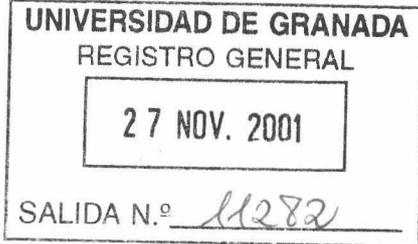
- Van Geen, A., Takesue, R. y Chase, Z. (1999) Acid mine tailings in southern Spain. .
The Science of the Total Environment. 242(1-3): 221-229.
- Vatland, J.A. (1996) An analysis of As, Pb, Fe and Co in the río Tinto estuary in southwestern Spain. M.S. Thesis. Massachusetts Institute of Technology. 54.
- Vidal, M., López-Sánchez, J.F., Sastre, J., Jiménez, G., Dagnac, T., Rubio, R. y Rauret, G. (1999) Prediction of the impact of the Aznalcóllar toxic spill on the trace element contamination of agricultural soils. The Science of the Total Environment. 242(1-3): 131-148.
- Viets, F.G. (1962) Chemistry and availability of micro-nutrients in soils. J. Agric. Food Chem. 10:174:178.
- Williams, E.G., Rose, A.W., Parizek, R.R. y Waters, S.A. (1982) Factors controlling the generation of acid mine drainage. Final Rep. U.S. Bur. Mines. Res. Grant G5105086.
- Woolson, E.A. (1983) Biological and Environmental effects of Arsenic. Ed. Fowler, B.A. Elsevier, Amsterdam, Chapter 2.
- Zimdahl, R.L. y Skogerboe, R.K. (1977) Environmental Science and Technology, 11:1202-1207.





UNIVERSIDAD DE GRANADA

COMISIÓN DE DOCTORADO



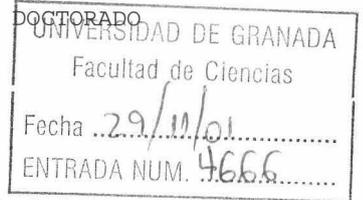
Fecha: 23 de Noviembre de 2001

Su Refª.

Nuestra Refª.

Fecha de Salida:

Unidad de Origen: COMISIÓN DE DOCTORADO



Destinatario:

Ilmo. Sr. DECANO DE LA Facultad de Ciencias

En cumplimiento del artículo 36 de las Normas Regulatoras de los estudios de Tercer Ciclo de esta Universidad, adjunto se remite un ejemplar de la Tesis Doctoral presentada por el Doctorando D.FRANCISCO JOSE MARTIN PEINADO titulada CONTAMINACION DE SUELOS POR EL VERTIDO DE UNA MINA DE PIRITA (AZNALCOLLAR, ESPAÑA) y dirigida por el Profesor/es Dr/es MARIANO SIMON TORRES con objeto de mantenerla depositada desde el día 23 de Noviembre de 2001 hasta el día 08 de Enero de 2002 para que pueda ser examinada por cualquier Doctor que así lo desee.

Granada, a 23 de Noviembre de 2001.

LA SECRETARIA DE LA COMISIÓN



DE DOCTORADO

Pamela Faber

PAMELA FABER
Secretaria de la Comisión
de Doctorado