

VNIVERSIDAD DE SALAMANCA

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE GEOLOGÍA



TESIS DOCTORAL

**Diagnóstico ambiental de suelos contaminados por
actividades mineras y evaluación de técnicas de
estabilización para su recuperación**

VIRGINIA OTONES MIGUELÁÑEZ

Directora: Dra. Esther Álvarez Ayuso

Salamanca, 2014

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto CGL2008-06357, concedido por el Ministerio de Ciencia e Innovación.

La autora de la presente Tesis Doctoral, Virginia Otones Migueláñez, ha disfrutado de una ayuda Predoctoral de Formación de Personal Investigador (FPI) (BES-2009-023058), otorgada por el Ministerio de Ciencia e Innovación.

Fotografía de portada: Escombrera de estériles (Barruecopardo, Salamanca).

VNIVERSIDAD DE SALAMANCA

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE GEOLOGÍA

**Diagnóstico ambiental de suelos contaminados por
actividades mineras y evaluación de técnicas de
estabilización para su recuperación**

Memoria presentada por la Licenciada en Biología
Virginia Otones Migueláñez para optar al grado de
Doctora por la Universidad de Salamanca.

Salamanca, 28 de Julio de 2014.

Fdo.: D^a. Virginia Otones Migueláñez

La Dra. ESTHER ÁLVAREZ AYUSO, Científico Titular del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), en el Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Salamanca,

CERTIFICA:

Que la memoria titulada “**Diagnóstico ambiental de suelos contaminados por actividades mineras y evaluación de técnicas de estabilización para su recuperación**”, presentada por D^a. VIRGINIA OTONES MIGUELÁÑEZ para optar al grado de Doctora por la Universidad de Salamanca, ha sido realizada bajo su dirección en el Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Salamanca del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC).

Y para autorizar su presentación y evaluación por el tribunal correspondiente firma el presente certificado en Salamanca, a 28 de Julio de 2014.

Fdo.: Dra. Esther Álvarez Ayuso



VNiVERSiDAD
D SALAMANCA

La Dra. ASCENSIÓN MURCIEGO MURCIEGO, Profesora Titular del Departamento de Geología de la Universidad de Salamanca,

CERTIFICA:

Que la memoria titulada “**Diagnóstico ambiental de suelos contaminados por actividades mineras y evaluación de técnicas de estabilización para su recuperación**”, presentada por D^a. VIRGINIA OTONES MIGUELÁÑEZ para optar al grado de Doctora por la Universidad de Salamanca, ha sido realizada bajo la dirección de la Dra. Esther Álvarez Ayuso en el Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Salamanca del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), y bajo su tutela.

Y para autorizar su presentación y evaluación por el tribunal correspondiente firma el presente certificado en Salamanca, a 28 de Julio de 2014.

Fdo.: Dra. Ascensión Murciego Murciego

Agradecimientos

En estas líneas quiero expresar mi agradecimiento a todas las personas que a lo largo de estos años me han ayudado en la realización de este trabajo. En especial, dar las gracias a la Dra. Esther Álvarez Ayuso, directora de esta investigación. Ella me ha guiado tanto en el trabajo de laboratorio como de gabinete, orientando, supervisando y sobre todo apoyándome en todo momento. Sin ella, esto no habría sido posible.

Especial reconocimiento también a los/as compañeros/as del Departamento de “Procesos de Degradación del Medio Ambiente y su Recuperación” del IRNASA, que con su trabajo y amistad me han facilitado tanto la realización de este estudio. En particular, a los Dres. Antonio García Sánchez e Ignacio Santa Regina, quienes han colaborado en los muestreos de campo, aportando su sabiduría en geología y botánica respectivamente. A Gloria Suárez, con la que he trabajado codo con codo en el laboratorio. A las chicas de prácticas (Laura López, M^a Ángeles Huertas, María García y Cristina Borrego) y a otros/as muchos/as que me han prestado sus manos, conocimientos y cariño: Patricia Abad, José Manuel Ordax y Pedro Caravantes.

De igual modo, agradecer el apoyo de la Dra. Ascensión Murciego Murciego, del Departamento de Geología de la Universidad de Salamanca, que también ha participado en los muestreos, colaborando con sus conocimientos en geología y mineralogía.

También quiero dar las gracias al Servicio de Análisis e Instrumentación del IRNASA (Gema Sánchez, Miguel González y José Antonio Casaseca) por tantos análisis de muestras, pero sobre todo por el apoyo, los cables lanzados y por aguantarme durante tantas horas.

A nivel personal, son muchos/as los/as que con sus ánimos y comprensión también me han apoyado, consiguiendo que este trabajo saliera adelante.

Los primeros mi familia, en especial mis padres, que me enseñaron a “nadar”, incluso contracorriente. Vosotros junto a mis hermanos, Bea y Félix, sois mis pilares, los que siempre estáis ahí. Os quiero.

Gracias a mis sobrinos Ángel y Pablo que consiguen hacerme sonreír cada día. También al que está por venir (Jacobo) y a los familiares que se fueron durante estos 4 años (Alex, Pedro y Dolores), porque sé que estáis donde estáis, me transmitís vuestra energía para seguir caminando.

A los/as amigos/as del IRNASA, que me han facilitado mi vida en Salamanca. Hemos formado una pequeña familia que más allá del trabajo, compartimos desayunos, cañas, conciertos, excursiones, risas, consejos, etc. Sois muchos/as para nombraros, pero sabéis quienes sois. Vosotros/as hacéis este centro y con vuestra amistad me llevo un trocito de él.

A mis amigas de toda la vida, mis “belugas”, a las que sin decir nada, saben que es lo que siento o necesito. Vosotras lo conocéis todo de mí y aún así me aguantáis y ayudáis.

A los/as que no son amigos/as de toda la vida pero desde que aparecieron siempre han estado ahí, compartiendo buenos momentos y apoyando en los difíciles: Raquel R., Dani S., los componentes de “El Trío” Celia-César, las chicas de Bollywood, los voluntarios Oxfam, etc.

Siempre me dijeron que al final, lo que queda son aprendizajes, experiencias y los buenos momentos disfrutados. Todo esto está ligado a personas que nos enseñan, nos comprenden, nos acompañan o simplemente nos hacen sonreír. Vidas con las que nos vamos cruzando, con las que tenemos la suerte de coincidir y compartir, vidas que nos ayudan en nuestra formación como personas. En mi caso, esas vidas sois vosotros/as. A todos/as, MUCHAS GRACIAS.

Lo importante no es volar alto, sino hacerlo en compañía.

*A mis padres,
que me enseñaron a girar “la
pila de la vida”, para buscar
su lado positivo.*

Resumen

La contaminación del suelo implica un grave deterioro de la calidad del mismo y entraña igualmente un gran riesgo para otros compartimentos ambientales y para la salud humana. Las actividades susceptibles de contaminar el suelo son muy diversas, entre éstas destacan las industrias extractivas, particularmente la minería metálica, que es foco de emisión de la mayoría de los elementos tóxicos considerados más problemáticos. Resulta prioritario en Europa y en nuestro país la evaluación y recuperación de las áreas afectadas por este tipo de actividad, especialmente de aquellas donde se localizan emplazamientos mineros históricos.

En este estudio se realiza la caracterización ambiental de suelos afectados por antiguas explotaciones mineras ubicadas en las comunidades de Castilla y León y Extremadura (Barruecopardo, Terrubias, San Antonio y Clara), particularmente de explotaciones de volframio con arsenopirita (FeAsS), de estibina (Sb_2S_3) y de galena (PbS), que son focos emisores de elementos tóxicos como arsénico, antimonio y plomo. Asimismo, se establecen posibles tratamientos de estabilización para su recuperación basados en la revegetación con especies fitoestabilizadoras y en la aplicación de agentes enmendantes.

Para el diagnóstico ambiental de los suelos se ha efectuado el estudio de la distribución horizontal y vertical de los elementos tóxicos presentes en el entorno cercano de los focos de contaminación persistentes en las áreas mineras consideradas, determinado su contenido total, móvil y movilizable. Dicha caracterización permite establecer el impacto de las antiguas actividades mineras en la calidad ambiental de los suelos, así como los riesgos actuales y eventuales de transferencia de los elementos tóxicos a otros puntos del ecosistema. Se ha efectuado igualmente el estudio de la vegetación característica presente en las zonas contempladas con el fin de detectar plantas con propiedades adecuadas para ser utilizadas en estrategias de fitoestabilización de los suelos contaminados y con el fin de establecer los riesgos de transferencia de los elementos tóxicos a niveles superiores de la cadena trófica. Para ello, se ha determinado el contenido de éstos en las diferentes partes de las plantas (raíz y tejidos aéreos) y se han establecido los correspondientes factores de bioacumulación (FB) y de translocación (FT). Finalmente, se ha evaluado a nivel de laboratorio la aplicación de diferentes (oxihidr)óxidos de hierro y aluminio (goethita, ferrihidrita y óxido de aluminio amorfo) como enmendantes para estabilizar los suelos mineros.

El estudio realizado ha revelado el importante nivel de contaminación existente en las diferentes áreas mineras consideradas, encontrándose concentraciones totales de los elementos tóxicos presentes en cada caso (As, Sb y Pb) muy superiores a los niveles críticos por encima de los cuales la toxicidad por los mismos es posible (20-50, 5-10 y 100-400 mg kg^{-1} , respectivamente). Así, en la capa superior de los suelos las concentraciones totales de As alcanzan valores comprendidos en el rango 70-5.330 mg kg^{-1} en las áreas mineras contaminadas por este elemento (Barrecoardo, Terrubias y Clara), las de Sb oscilan en el rango 14-3.190 mg kg^{-1} en las áreas impactadas por la explotación de depósitos de estibina

(San Antonio y Clara) y las de Pb varían entre 755 y 10.660 mg kg⁻¹ en la afectada por la explotación de un depósito de galena (Clara). De forma general, las concentraciones de los elementos tóxicos, salvo en los terrenos de cultivo, disminuyen con la profundidad. Sus contenidos móviles, aunque suponen una pequeña fracción de los totales ($\leq 2.5\%$), llegan a presentar valores muy elevados (hasta 12, 27 y 8 mg kg⁻¹ de As, Sb y Pb, respectivamente) en las áreas más contaminadas por ellos. Dichos niveles solubles suponen un elevado riesgo de dispersión de estos elementos tóxicos a otros compartimentos ambientales, poniendo de manifiesto la necesidad de adoptar medidas para su control. Los elementos tóxicos muestran una importante distribución en la fracción residual de los suelos, sobre todo el Sb que alcanza proporciones en esta fracción $\geq 84\%$, mientras que en el caso del As y del Pb éstas oscilan dentro de los rangos 30-95% y 18-46%, respectivamente. La presencia de estos dos elementos en la fracción reducible alcanza igualmente altas proporciones (2-65% y 15-71%, respectivamente), evidenciando los riesgos de una movilización adicional de los mismos bajo cambios ambientales que conlleven una evolución hacia condiciones reductoras.

La vegetación presente en las áreas mineras estudiadas desarrolla, de forma general, tolerancia al As y al Pb por medio de una estrategia excluyente, presentando concentraciones muy bajas de dichos elementos en las raíces y tejidos aéreos o bajas concentraciones en estos últimos, aunque sus concentraciones en las raíces sean elevadas. Entre las plantas excluyentes, destacan las especies *Agrostis castellana* (Boiss. & Reut.), *Scirpus holoschoenus* L., *Centaurea jacea* L. y *Eryngium campestre* L. y la especie *Dactylis glomerata* L. por su gran potencial para ser usadas en técnicas de fitoestabilización de suelos contaminados con As y Pb, respectivamente. Con respecto al Sb, entre la vegetación de estas áreas, existen tanto plantas excluyentes como con propiedades acumuladoras. Entre las primeras, la especie *Daphne gnidium* L. presenta características apropiadas para su aplicación en estrategias de fitoestabilización de suelos contaminados con este elemento. Dichas plantas son capaces de acumular a nivel de las raíces concentraciones relativamente elevadas de los elementos tóxicos indicados, con una reducida translocación a sus tejidos aéreos.

De los tratamientos enmendantes evaluados, los basados en el uso de ferrihidrita u óxido de aluminio amorfo han evidenciado su capacidad para reducir de forma importante la movilidad de los diferentes elementos tóxicos en los suelos de las áreas mineras objeto de estudio, poniendo de manifiesto el potencial de estos tratamientos para su aplicación en la estabilización de suelos mineros.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. ELEMENTOS TÓXICOS.....	3
1.2. DEGRADACIÓN DEL SUELO.....	3
1.3. CONTAMINACIÓN DEL SUELO POR ELEMENTOS TÓXICOS.....	4
1.3.1.FUENTES DE ELEMENTOS TÓXICOS EN EL SUELO.....	4
1.3.1.1. Fuentes naturales.....	4
1.3.1.2. Fuentes antropogénicas.....	5
1.3.2.CONTAMINACIÓN DERIVADA DE LA MINERIA.....	5
1.3.3.LEGISLACIÓN SOBRE SUELOS CONTAMINADOS CON ELEMENTOS TÓXICOS.....	6
1.3.3.1. Legislación europea.....	7
1.3.3.2. Legislación española.....	7
1.4. RIESGO AMBIENTAL DE LOS ELEMENTOS TÓXICOS EN EL SUELO.....	8
1.4.1.MOVILIDAD Y BIODISPONIBILIDAD.....	8
1.4.2.DINÁMICA DE LOS ELEMENTOS TÓXICOS EN LOS SUELOS.....	9
1.4.2.1. Procesos fisicoquímicos.....	10
1.4.2.1.1. Adsorción-Desorción.....	10
1.4.2.1.2. Precipitación-Disolución.....	12
1.4.2.1.3. Oxidación-Reducción.....	13
1.4.2.2. Procesos biológicos.....	13
1.5. TÉCNICAS DE RECUPERACIÓN DE SUELOS CONTAMINADOS CON ELEMENTOS TÓXICOS.....	14
1.5.1.TÉCNICAS DE DESCONTAMINACIÓN.....	14
1.5.1.1. Obras de ingeniería.....	14
1.5.1.2. Tratamientos químicos y biológicos.....	15
1.5.2.TÉCNICAS DE ESTABILIZACIÓN.....	16
1.5.2.1. Obras de ingeniería.....	16
1.5.2.2. Tratamientos químicos y biológicos.....	16
1.6. ARSÉNICO, ANTIMONIO Y PLOMO.....	18
1.6.1. ARSÉNICO.....	18
1.6.1.1. Características generales.....	18
1.6.1.2. Arsénico en el ambiente.....	19

1.6.1.3.	Fuentes.....	20
1.6.1.3.1.	Fuentes naturales.....	20
1.6.1.3.2.	Fuentes antropogénicas.....	20
1.6.1.4.	Dinámica del arsénico en el suelo.....	21
1.6.1.4.1.	Efecto de los (oxihidr)óxidos de Fe, Al y Mn.....	22
1.6.1.4.2.	Efecto de la materia orgánica.....	23
1.6.1.4.3.	Efecto de los minerales de arcilla.....	23
1.6.1.4.4.	Efecto de aniones competidores.....	24
1.6.1.5.	Toxicidad.....	24
1.6.1.5.1.	Toxicidad del As en humanos y animales.....	24
1.6.1.5.2.	Toxicidad del As en plantas.....	24
1.6.1.6.	Antecedentes.....	25
1.6.1.6.1.	Estudios de suelos contaminados por As.....	25
1.6.1.6.2.	Estudios de plantas para la fitorremediación de suelos contaminados por As.....	26
1.6.1.6.3.	Estudios de recuperación de suelos contaminados por As mediante el uso de enmendantes.....	26
1.6.2.	ANTIMONIO.....	27
1.6.2.1.	Características generales.....	27
1.6.2.2.	Antimonio en el ambiente.....	28
1.6.2.3.	Fuentes.....	28
1.6.2.3.1.	Fuentes naturales.....	28
1.6.2.3.2.	Fuentes antropogénicas.....	28
1.6.2.4.	Dinámica del antimonio en el suelo.....	29
1.6.2.4.1.	Efecto de los (oxihidr)óxidos de Fe, Al y Mn.....	30
1.6.2.4.2.	Efecto de la materia orgánica.....	30
1.6.2.4.3.	Efecto de los minerales de arcilla.....	31
1.6.2.4.4.	Efecto de aniones competidores.....	31
1.6.2.5.	Toxicidad.....	31
1.6.2.5.1.	Toxicidad del Sb en humanos y animales.....	31
1.6.2.5.2.	Toxicidad del Sb en plantas.....	31
1.6.2.6.	Antecedentes.....	32
1.6.2.6.1.	Estudios de suelos contaminados por Sb.....	32
1.6.2.6.2.	Estudios de plantas para la fitorremediación de suelos contaminados por Sb.....	33
1.6.2.6.3.	Estudios de recuperación de suelos contaminados por Sb mediante el uso de enmendantes.....	33
1.6.3.	PLOMO.....	34
1.6.3.1.	Características generales.....	34
1.6.3.2.	Plomo en el ambiente.....	34
1.6.3.3.	Fuentes.....	35
1.6.3.3.1.	Fuentes naturales.....	35
1.6.3.3.2.	Fuentes antropogénicas.....	35

1.6.3.4.	Dinámica del plomo en el suelo.....	36
1.6.3.4.1.	Efecto de los (oxihidróxidos de Fe, Al y Mn.....	36
1.6.3.4.2.	Efecto de la materia orgánica.....	37
1.6.3.4.3.	Efecto de los minerales de arcilla.....	37
1.6.3.4.4.	Efecto de otros componentes del suelo.....	37
1.6.3.5.	Toxicidad.....	37
1.6.3.5.1.	Toxicidad del Pb en humanos y animales.....	37
1.6.3.5.2.	Toxicidad del Pb en plantas.....	38
1.6.3.6.	Antecedentes.....	38
1.6.3.6.1.	Estudios de suelos contaminados por Pb.....	38
1.6.3.6.2.	Estudios de plantas para la fitorremediación de suelos contaminados por Pb.....	39
1.6.3.6.3.	Estudios de recuperación de suelos contaminados por Pb mediante el uso de enmendantes.....	40
2.	OBJETIVOS.....	41
3.	MATERIALES Y MÉTODOS.....	45
3.1.	ZONAS DE ESTUDIO.....	47
3.1.1.	BARRUECOPARDO.....	47
3.1.2.	TERRUBIAS.....	48
3.1.3.	SAN ANTONIO.....	49
3.1.4.	CLARA.....	50
3.2.	MUESTREO.....	51
3.2.1.	BARRUECOPARDO.....	52
3.2.2.	TERRUBIAS.....	54
3.2.3.	SAN ANTONIO.....	55
3.2.4.	CLARA.....	57
3.3.	CARACTERIZACIÓN DE LOS SUELOS.....	57
3.3.1.	CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA BÁSICA DE LOS SUELOS.....	57
3.3.2.	CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA DE LOS SUELOS.....	58
3.3.3.	CARACTERIZACIÓN AMBIENTAL DE LOS SUELOS.....	58
3.3.3.1.	Contenido total de los elementos tóxicos en los suelos.....	58
3.3.3.2.	Contenido móvil de los elementos tóxicos en los suelos.....	58
3.3.3.3.	Contenido movilizable de los elementos tóxicos en los suelos.....	59
3.3.3.3.1.	Protocolo BCR modificado.....	59
3.3.3.3.2.	Extracción secuencial específica para el As.....	60

3.4. ESTUDIO DE LA VEGETACIÓN.....	62
3.5. ESTUDIOS DE ESTABILIZACIÓN CON MATERIALES ENMENDANTES.....	62
3.5.1. MATERIALES ENMENDANTES.....	62
3.5.2. TRATAMIENTOS DE ESTABILIZACIÓN.....	63
3.5.3. EFICACIA DE LOS TRATAMIENTOS DE ESTABILIZACIÓN.....	64
3.5.3.1. Estudios de lixiviación en sistemas agitados.....	64
3.5.3.2. Estudios de lixiviación en columna.....	64
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	65
4.1. BARRUECOPARDO.....	67
4.1.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA BÁSICA DE LOS SUELOS.....	67
4.1.2. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA DE LOS SUELOS.....	70
4.1.3. CARACTERIZACIÓN AMBIENTAL DE LOS SUELOS.....	70
4.1.3.1. Concentración total y soluble de As en los suelos.....	70
4.1.3.2. Distribución de As entre las fracciones del suelo.....	74
4.1.3.2.1. Protocolo BCR modificado.....	74
4.1.3.2.2. Extracción secuencial específica para el As.....	78
4.1.4. ESTUDIO DE LA VEGETACIÓN TOLERANTE.....	82
4.2. TERRUBIAS.....	92
4.2.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA BÁSICA DE LOS SUELOS.....	92
4.2.2. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA DE LOS SUELOS.....	92
4.2.3. CARACTERIZACIÓN AMBIENTAL DE LOS SUELOS.....	93
4.2.3.1. Concentración total y soluble de As en los suelos.....	93
4.2.3.2. Distribución de As entre las fracciones del suelo.....	95
4.2.3.2.1. Protocolo BCR modificado.....	95
4.2.3.2.2. Extracción secuencial específica para el As.....	97
4.2.4. ESTUDIO DE LA VEGETACIÓN TOLERANTE.....	100
4.3. SAN ANTONIO.....	107
4.3.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA BÁSICA DE LOS SUELOS.....	107
4.3.2. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA DE LOS SUELOS.....	109
4.3.3. CARACTERIZACIÓN AMBIENTAL DE LOS SUELOS.....	109
4.3.3.1. Concentración total y soluble de Sb en los suelos.....	109
4.3.3.2. Distribución de Sb entre las fracciones del suelo.....	112
4.3.3.2.1. Protocolo BCR modificado.....	112
4.3.4. ESTUDIO DE LA VEGETACIÓN TOLERANTE.....	114

4.4. CLARA.....	121
4.4.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA BÁSICA DE LOS SUELOS.....	121
4.4.2. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA DE LOS SUELOS.....	122
4.4.3. CARACTERIZACIÓN AMBIENTAL DE LOS SUELOS.....	122
4.4.3.1. Concentración total y soluble de Sb, As y Pb en los suelos.....	122
4.4.3.2. Distribución de Sb, As y Pb entre las fracciones del suelo.....	126
4.4.3.2.1. Protocolo BCR modificado.....	126
4.4.4. ESTUDIO DE LA VEGETACIÓN TOLERANTE.....	130
4.4.4.1. Plantas cultivadas.....	130
4.4.4.2. Plantas de crecimiento espontáneo.....	134
4.5. ESTABILIZACIÓN.....	143
4.5.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS SUELOS Y DE LOS MATERIALES ENMENDANTES.....	143
4.5.2. ESTUDIOS DE ESTABILIZACIÓN.....	144
4.5.2.1. Estudios de lixiviación en sistemas agitados.....	144
4.5.2.2. Estudios de lixiviación en columna.....	148
5. CONCLUSIONES.....	153
6. BIBLIOGRAFÍA.....	159
7. ANEXO A: Difractogramas.....	181
8. ANEXO B: Publicaciones.....	191

FIGURAS

Figura 1.1. Fracciones del suelo a las que se asocian los elementos tóxicos.	9
Figura 1.2. Dinámica de los elementos tóxicos en los suelos.	10
Figura 1.3. Diagrama Eh-pH para el sistema As-O ₂ -H ₂ O.	19
Figura 1.4. Arsénico en los suelos.	22
Figura 1.5. Diagrama pe-pH para el sistema Sb-O-H.	27
Figura 1.6. Diagrama Eh-pH para el sistema Pb-O-H.	34
Figura 3.1. Localización del área minera de Barruecopardo.	47
Figura 3.2. Localización del área minera de Terrubias.	49
Figura 3.3. Localización de la mina San Antonio.	50
Figura 3.4. Localización de la mina Clara.	50
Figura 3.5. Localización de las zonas de muestreo en el área minera de Barruecopardo.	53
Figura 3.6. Localización de la zona de muestreo en el área minera de Terrubias.	54
Figura 3.7. Localización de la zona de muestreo en el área afectada por la mina San Antonio.	56
Figura 4.1. Distribución horizontal y vertical de la concentración total de As en los suelos de la zona B-1.	72
Figura 4.2. Distribución horizontal y vertical de la concentración soluble de As en los suelos de la zona B-1.	73
Figura 4.3. Distribución horizontal y vertical de la concentración total de As en los suelos de la zona B-2.	74
Figura 4.4. Distribución horizontal y vertical de la concentración soluble de As en los suelos de la zona B-2.	74
Figura 4.5. Distribución de As en las fracciones soluble en ácido, reducible, oxidable y residual de los suelos de la zona B-1.	76
Figura 4.6. Distribución de As en las fracciones soluble en ácido, reducible, oxidable y residual de los suelos de la zona B-2.	77
Figura 4.7. Distribución de As en las diferentes fracciones de los suelos de la zona B-1.	79
Figura 4.8. Distribución de As en las diferentes fracciones de los suelos de la zona B-2.	81
Figura 4.9. Concentración de As en las partes aéreas de las plantas estudiadas en la zona B-1.	87
Figura 4.10. Concentración de As en las raíces de las plantas estudiadas en la zona B-1.	88
Figura 4.11. Concentración de As en las partes aéreas de las plantas estudiadas en la zona B-2.	89
Figura 4.12. Concentración de As en las raíces de las plantas estudiadas en la zona B-2.	90
Figura 4.13. Distribución horizontal y vertical de la concentración total de As en los suelos afectados por la explotación minera de Terrubias.	95
Figura 4.14. Distribución horizontal y vertical de la concentración soluble de As en los suelos afectados por la explotación minera de Terrubias.	95
Figura 4.15. Distribución de As en las fracciones soluble en ácido, reducible, oxidable y residual de los suelos afectados por la explotación minera de Terrubias.	97
Figura 4.16. Distribución de As en las diferentes fracciones de los suelos afectados por la explotación minera de Terrubias.	98
Figura 4.17. Concentración de As en las partes aéreas de las plantas estudiadas en el área afectada por la explotación minera de Terrubias.	103
Figura 4.18. Concentración de As en las raíces de las plantas estudiadas en el área afectada por la explotación minera de Terrubias.	104
Figura 4.19. Distribución horizontal y vertical de la concentración total de Sb en los suelos afectados por la mina San Antonio.	111

Figura 4.20. Distribución horizontal y vertical de la concentración soluble de Sb en los suelos afectados por la mina San Antonio.	111
Figura 4.21. Concentración total de Sb en las muestras de la escombrera de la mina San Antonio.	112
Figura 4.22. Concentración soluble de Sb en las muestras de la escombrera de la mina San Antonio.	112
Figura 4.23. Distribución de Sb en las fracciones soluble en ácido, reducible, oxidable y residual de los suelos afectados por la mina San Antonio.	114
Figura 4.24. Distribución de Sb en las fracciones soluble en ácido, reducible, oxidable y residual en las muestras de la escombrera de la mina de San Antonio.	114
Figura 4.25. Concentración de Sb en las partes aéreas de las plantas estudiadas en el área afectada por la mina San Antonio.	118
Figura 4.26. Concentración de Sb en las raíces de las plantas estudiadas en el área afectada por la mina San Antonio.	119
Figura 4.27. Concentración de Sb en las partes aéreas de las plantas estudiadas en la escombrera de la mina San Antonio.	120
Figura 4.28. Concentración de Sb en las raíces de las plantas estudiadas en la escombrera de la mina San Antonio.	120
Figura 4.29. Distribución horizontal y vertical de la concentración total de Sb, As y Pb en los suelos afectados por la mina Clara.	124
Figura 4.30. Distribución horizontal y vertical de la concentración soluble de Sb, As y Pb en los suelos afectados por la mina Clara.	125
Figura 4.31. Distribución de Sb en las fracciones soluble en ácido, reducible, oxidable y residual en los suelos afectados por la mina Clara.	128
Figura 4.32. Distribución de As en las fracciones soluble en ácido, reducible, oxidable y residual en los suelos afectados por la mina Clara.	129
Figura 4.33. Distribución de Pb en las fracciones soluble en ácido, reducible, oxidable y residual en los suelos afectados por la mina Clara.	129
Figura 4.34. Concentración de Sb, As y Pb en las raíces de <i>Triticum aestivum</i> L. presente en el entorno de la mina Clara.	132
Figura 4.35. Concentración de Sb, As y Pb en los tallos de <i>Triticum aestivum</i> L. presente en el entorno de la mina Clara.	132
Figura 4.36. Concentración de Sb, As y Pb en los granos de <i>Triticum aestivum</i> L. presente en el entorno de la mina Clara.	133
Figura 4.37. Contenido de Pb en las partes aéreas de las plantas de crecimiento espontáneo presentes en el entorno de la mina Clara.	137
Figura 4.38. Contenido de Pb en las raíces de las plantas de crecimiento espontáneo presentes en el entorno de la mina Clara.	138
Figura 4.39. Contenido de As en las partes aéreas de las plantas de crecimiento espontáneo presentes en el entorno de la mina Clara.	139
Figura 4.40. Contenido de As en las raíces de las plantas de crecimiento espontáneo presentes en el entorno de la mina Clara.	140
Figura 4.41. Contenido de Sb en las partes aéreas de las plantas de crecimiento espontáneo presentes en el entorno de la mina Clara.	141
Figura 4.42. Contenido de Sb en las raíces de las plantas de crecimiento espontáneo presentes en el entorno de la mina Clara.	142
Figura 4.43. Concentración soluble de los elementos tóxicos en los suelos enmendados con diferentes dosis de (oxihidr)óxidos de Fe y Al.	145
Figura 4.44. Concentraciones acumulativas de los elementos tóxicos lixiviadas a partir de suelos mineros enmendados con diferentes dosis de óxido de Al amorfo y ferrihidrita.	151

TABLAS

Tabla 1.1. Elementos tóxicos de interés.	3
Tabla 1.2. Plantas candidatas a fitoestabilizadoras.	17
Tabla 1.3. Concentración de As en suelos de diferentes áreas contaminadas por actividades mineras.	25
Tabla 1.4. Concentración de Sb en suelos de diferentes áreas contaminadas por actividades mineras.	32
Tabla 1.5. Concentración de Pb en suelos de diferentes áreas contaminadas por actividades mineras.	39
Tabla 3.1. Especies de flora muestreadas en el área minera de Barruecopardo.	53
Tabla 3.2. Especies de flora muestreadas en el área minera de Terrubias.	55
Tabla 3.3. Especies de flora muestreadas en el área afectada por la mina San Antonio.	56
Tabla 3.4. Especies de flora muestreadas en el área afectada por la mina Clara.	57
Tabla 4.1. Características fisicoquímicas básicas de los suelos de la zona B-1.	68
Tabla 4.2. Características fisicoquímicas básicas de los suelos de la zona B-2.	69
Tabla 4.3. Concentración total y soluble de As en los suelos de la zona B-1.	70
Tabla 4.4. Concentración total y soluble de As en los suelos de la zona B-2.	71
Tabla 4.5. Concentración de As en las fracciones soluble en ácido, reducible, oxidable y residual de los suelos de la zona B-1.	75
Tabla 4.6. Concentración de As en las fracciones soluble en ácido, reducible, oxidable y residual de los suelos de la zona B-2.	77
Tabla 4.7. Concentración de As en las fracciones de los suelos de la zona B-1.	79
Tabla 4.8. Contenido de óxidos de Al amorfos y cristalinos en los suelos de la zona B-1.	80
Tabla 4.9. Concentración de As en las fracciones de los suelos de la zona B-2.	81
Tabla 4.10. Contenido de As en las plantas de la zona B-1 y factores de bioacumulación y translocación.	83
Tabla 4.11. Contenido de As en las plantas de la zona B-2 y factores de bioacumulación y translocación.	84
Tabla 4.12. Características fisicoquímicas básicas de los suelos afectados por la explotación minera de Terrubias.	92
Tabla 4.13. Concentración total y soluble de As en los suelos afectados por la explotación minera de Terrubias.	94
Tabla 4.14. Concentración de As en las fracciones soluble en ácido, reducible, oxidable y residual de los suelos afectados por la explotación minera de Terrubias.	96
Tabla 4.15. Concentración de As en las fracciones de los suelos afectados por la explotación minera de Terrubias.	98
Tabla 4.16. Contenido de óxidos de Al amorfos y cristalinos en los suelos afectados por la explotación minera de Terrubias.	100
Tabla 4.17. Contenido de As en las plantas del área afectada por la explotación minera de Terrubias y factores de bioacumulación y translocación.	101
Tabla 4.18. Características fisicoquímicas básicas de los suelos afectados por la mina San Antonio. ...	108
Tabla 4.19. Características fisicoquímicas básicas de las muestras de la escombrera de la mina San Antonio.	108
Tabla 4.20. Concentración total y soluble de Sb en los suelos afectados por la mina San Antonio.	110
Tabla 4.21. Concentración total y soluble de Sb en las muestras de la escombrera de la mina San Antonio.	110
Tabla 4.22. Concentración de Sb en las fracciones soluble en ácido, reducible, oxidable y residual de los suelos afectados por la mina San Antonio.	113

Tabla 4.23. Concentración de Sb en las fracciones soluble en ácido, reducible, oxidable y residual de las muestras de la escombrera de la mina San Antonio.	113
Tabla 4.24. Contenido de Sb en las plantas presentes en los suelos afectados por la mina San Antonio y factores de bioacumulación y translocación.	115
Tabla 4.25. Contenido de Sb en las plantas presentes en la escombrera de la mina San Antonio y factores de bioacumulación y translocación.	116
Tabla 4.26. Características fisicoquímicas básicas de los suelos del entorno de la mina Clara.	121
Tabla 4.27. Concentración total de Sb, As y Pb en los suelos afectados por la mina Clara.	122
Tabla 4.28. Concentración soluble de Sb, As y Pb en los suelos afectados por la mina Clara.	123
Tabla 4.29. Concentración de Sb, As y Pb en las fracciones soluble en ácido, reducible, oxidable y residual de los suelos afectados por la mina Clara.	127
Tabla 4.30. Concentración de Fe y Mn liberada a partir de las fases reducibles de los suelos afectados por la mina Clara.	130
Tabla 4.31. Contenido de Sb, As y Pb en la especie de cultivo <i>Triticum aestivum</i> L. presente en el entorno de la mina Clara y factores de bioacumulación y translocación.	131
Tabla 4.32. Contenido de Sb, As y Pb en las especies de crecimiento espontáneo presentes en el entorno de la mina Clara y factores de bioacumulación y translocación.	135
Tabla 4.33. Concentración total y soluble de los elementos tóxicos en los suelos.	143
Tabla 4.34. Concentración soluble de los elementos tóxicos en los suelos tratados con diferentes dosis de (oxihidr)óxidos de Fe y Al.	144
Tabla 4.35. Concentraciones acumulativas de Sb lixiviadas por percolación a partir del suelo A tratado con diferentes dosis de óxido de Al amorfo o de ferrihidrita.	148
Tabla 4.36. Concentraciones acumulativas de los elementos tóxicos lixiviadas por percolación a partir del suelo B tratado con diferentes dosis de óxido de Al amorfo o de ferrihidrita.	150

1. INTRODUCCIÓN

1.1. ELEMENTOS TÓXICOS

Los elementos tóxicos se caracterizan por poseer una gran importancia industrial y/o biológica y por ser nocivos a concentraciones relativamente bajas. Por este último motivo, para su denominación se emplea igualmente el término *elementos potencialmente tóxicos*. También se han utilizado otras expresiones como *metales pesados* (Mirsal, 2008) y *elementos traza* (Adriano, 1986). En el primer caso, se utiliza en alusión a las características metálicas y a la alta densidad de la mayoría de los elementos que integran el grupo; y en el segundo caso, se emplea en referencia a la baja concentración a la que suelen aparecer en la corteza terrestre.

Los elementos tóxicos conforman un amplio grupo. De ellos, 17 se consideran muy tóxicos y fácilmente disponibles. De estos últimos, 10 pueden ser movilizados por la actividad humana con facilidad (antimonio, arsénico, cadmio, cobre, estaño, mercurio, níquel, plata, plomo y talio), de tal manera que sus proporciones exceden la de los procesos geológicos (Novotny, 1995). La Agencia para la Protección del Medio Ambiente de EE.UU. (EPA: “Environmental Protection Agency”) elaboró en 1978 una lista de contaminantes prioritarios, atendiendo a su gran distribución y a sus efectos adversos sobre el medio y los seres vivos. Este listado se modificó en 1981, pero desde entonces se mantiene invariable. La lista está compuesta por 126 sustancias, apareciendo dentro del grupo *Metales y Otros Compuestos Inorgánicos* los siguientes elementos tóxicos: antimonio, arsénico, berilio, cadmio, cobre, cromo, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y cinc. En la Tabla 1.1 se resumen estas tres clasificaciones.

Tabla 1.1. Elementos tóxicos de interés.

Muy tóxicos y fácilmente disponibles	Elementos tóxicos que suelen aparecer en concentración superior a la normal por causas antropogénicas	Contaminantes prioritarios según la EPA
As Co Bi Ni Pd Ag Cd Pt Zn Sn Se Cu Tl Pb Te Hg Sb	Sb As Cd Cu Sn Hg Ni Ag Pb Tl	Sb As Be Cd Cu Cr Hg Ni Ag Pb Se Tl Zn

1.2. DEGRADACIÓN DEL SUELO

El suelo es un sistema vivo y dinámico, es el soporte físico sobre el que se asientan todos los seres vivos y es fuente esencial de materias primas (Seoáñez Calvo, 1999). Ocupa un papel muy importante para el hombre ya que su supervivencia está ligada al mantenimiento de la productividad de éste. El suelo ha sido un recurso al que se le ha prestado poca atención y casi no se ha protegido (Seoáñez Calvo, 1999), por ello, se ha visto frecuentemente degradado, pese a que por su lenta génesis es considerado un recurso no renovable (Caravaca, 2005).

Cualquier modificación negativa de la calidad del suelo se denomina degradación (Galán & Romero, 2008). El término *calidad del suelo* está relacionado con la capacidad de

éste para mantener sus funciones (productividad, mantenimiento o mejora de la calidad del aire y del agua y sostenibilidad de la salud humana y el hábitat) (Karlen et al., 2001). La pérdida de calidad del suelo puede ocurrir por procesos físicos o químicos, y de manera natural o antropogénica. Según la Agencia Europea del Medio Ambiente (EEA: "European Environment Agency") (2012), las principales amenazas del suelo son acidificación, compactación, contaminación, desertización, deslizamientos de tierra, erosión, pérdida de materia orgánica, pérdida de biodiversidad, salinización y sellado.

La contaminación es un tipo de degradación química del suelo y se considera uno de sus problemas prioritarios. Ésta implica la presencia de concentraciones nocivas de algunos elementos o compuestos (contaminantes), los cuales pueden ser orgánicos o inorgánicos, y endógenos o exógenos. Los aportes antropogénicos de estos contaminantes generan las situaciones más problemáticas, ya que se producen a una velocidad superior a la de asimilación, y son considerados, desde un punto de vista legal, los verdaderos contaminantes.

1.3. CONTAMINACIÓN DEL SUELO POR ELEMENTOS TÓXICOS

En Europa, debido a más de 200 años de industrialización, la contaminación del suelo es un problema muy extendido, siendo los elementos tóxicos unos de los contaminantes más frecuentes (EEA, 2010), al igual que ocurre en el resto del mundo (Carrillo-González et al., 2006).

El suelo es el sumidero final y más importante de elementos tóxicos en el ambiente terrestre (Adriano, 1986). Actúa como amortiguador natural, almacenándolos y controlando su transporte a la atmósfera, hidrosfera y biota (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007). Pero, en lugares muy contaminados, donde las capacidades del suelo están mermadas, existe un alto riesgo de migración de estos contaminantes a otros puntos del ecosistema (Vangronsveld & Cunningham, 1998). Es decir, el suelo es tanto fuente como sumidero de elementos tóxicos (Alloway, 1995).

La contaminación por elementos tóxicos es un problema grave ya que, al contrario que los contaminantes orgánicos, éstos no se biodegradan y suelen poseer un elevado tiempo de residencia en el ambiente.

1.3.1. FUENTES DE ELEMENTOS TÓXICOS EN EL SUELO

El origen de los elementos tóxicos en el suelo puede ser natural o antropogénico (Adriano, 1986).

1.3.1.1. Fuentes naturales

La concentración de elementos tóxicos en un suelo depende de la propia roca madre a partir de la cual se ha formado y de los procesos de meteorización de los que deriva. Según aumenta la edad de un suelo, disminuye la influencia de la roca madre en su composición, ya que se ve afectado por otros muchos procesos (Adriano, 1986). La roca madre suele

determinar la concentración natural o nivel de fondo de los elementos en el suelo. Pero, además, existen otras fuentes naturales de elementos tóxicos en los suelos, entre las que destacan principalmente los volcanes y los incendios naturales.

1.3.1.2. Fuentes antropogénicas

Existen diversas fuentes antropogénicas de elementos tóxicos en los suelos. Cada elemento tóxico proviene de unas fuentes concretas, pero, de manera general, las principales son las actividades mineras, las actividades industriales, las prácticas agrícolas y los procesos de eliminación de residuos (Ross, 1994).

✓ Actividades mineras. La minería es fuente de elementos tóxicos debido fundamentalmente a la dispersión mecánica (por acción del viento o del agua) de los residuos minerales acumulados en escombreras y balsas de lodos, y a lixiviaciones a partir de éstas. Los elementos más frecuentemente asociados a esta fuente son As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Tl y Zn.

✓ Actividades industriales. Existen muy diversas actividades industriales que son fuente de elementos tóxicos. Éstos pueden ser incorporados al suelo por medio de la emisión de gases, aerosoles y cenizas a la atmósfera, mediante el vertido de efluentes y por medio de lixiviaciones de sus depósitos de residuos. Las principales industrias emisoras de elementos tóxicos son las industrias metalúrgicas (Cu, Ni y Pb, entre otros), de acabado de metales (Zn, Cu, Ni, Cr y Cd), de curtidos (Cr), la industria plástica (Co, Cr, Cd y Hg), la textil (Zn, Al, Ti y Sn), la electrónica (Cu, Ni, Cd, Zn, Sb, Co, Pb y Sn) y las centrales térmicas y refinerías (As, Cd, Pb, Sb, Se, U, V, Zn, Ni y Cr).

✓ Prácticas agrícolas. Numerosas de las prácticas agrícolas habituales conllevan el aporte de elementos tóxicos al suelo. Éstas incluyen fundamentalmente el uso de fertilizantes fosfatados (As, Cd, Pb, U, V y Zn), abonos de origen animal (As, Cu y Zn), lodos de depuradora y compost de residuos sólidos urbanos (Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb y Zn) y pesticidas (Cu, Zn, As, Pb y Hg).

✓ Procesos de eliminación de residuos. El depósito en vertederos de residuos sólidos urbanos y de residuos asimilables a éstos puede conducir a la dispersión de elementos tóxicos (Cd, Cu, Pb, Zn y Sn) en el entorno, a través de procesos de lixiviación. Por otra parte, la incineración de residuos también puede suponer la incorporación de elementos tóxicos a los suelos vía deposición atmosférica de sus emisiones (Cd, Cu, Pb, Sn, Hg, Sb y V).

1.3.2. CONTAMINACIÓN DERIVADA DE LA MINERÍA

La minería es una importante fuente de elementos tóxicos. Las actividades mineras incluyen los procesos de extracción mineral, los de beneficio de minerales (trititación, molienda, clasificación y concentración) y los de extracción metalúrgica. Los dos primeros siempre tienen lugar en los sitios donde se localizan las explotaciones mineras, mientras que la extracción metalúrgica solo en ocasiones. En estas operaciones se producen residuos sólidos, líquidos y gaseosos que pueden acabar contaminando los suelos del entorno. Los residuos

gaseosos se generan fundamentalmente en los procesos de extracción metalúrgica, incorporándose a los suelos vía deposición atmosférica. Los residuos líquidos se originan principalmente en determinadas etapas de los procesos de beneficio de minerales y extracción metalúrgica, siendo el vertido directo de éstos causa de contaminación de los suelos. Los residuos sólidos se producen en todos los procesos involucrados en la actividad minera, y son la principal fuente de contaminación debido al gran volumen que de ellos se genera. Éstos incluyen las rocas estériles resultantes del proceso de extracción mineral, los distintos subproductos derivados del proceso de beneficio de minerales y las escorias producidas en la extracción metalúrgica. Los residuos sólidos del proceso de beneficio de minerales son muy heterogéneos, incluyendo desde fragmentos minerales resultantes de las primeras etapas de trituración hasta partículas de tamaño coloidal y/o lodos producidos en las etapas de concentración. En cualquier caso, estos residuos están formados por minerales de la ganga y/o por restos del mineral objeto de interés para los cuales ya no resulta posible o beneficioso realizar etapas de tratamiento adicionales. Estos residuos son depositados en escombreras y en balsas o presas, pudiendo tener lugar a partir de éstas la dispersión de los elementos tóxicos al entorno, ya sea por transporte mecánico de partículas minerales, ya sea por lixiviación a partir de estos lugares de depósito. Las partículas minerales dispersadas en los suelos van a sufrir procesos de oxidación y otras reacciones de meteorización que darán lugar a la liberación de elementos tóxicos, provocando que éstos se encuentren en formas más móviles y biodisponibles (Alloway, 1995). Por otra parte, la ruptura de presas donde se depositan los lodos puede provocar inundaciones accidentales, ocasionando episodios graves de contaminación.

Las mejoras progresivas introducidas en las técnicas mineralúrgicas han ido disminuyendo paulatinamente el contenido de los elementos tóxicos en los residuos generados en el proceso de beneficio de minerales. Por otra parte, la adopción de medidas legislativas más estrictas sobre gestión de los residuos de las industrias extractivas (Directiva 2006/21/CE; Real Decreto 975/2009) ha supuesto un importante paso para el establecimiento de medidas para prevenir o reducir en la medida de lo posible los efectos adversos que sobre el medio ambiente y la salud humana puedan producir los residuos resultantes de la actividad minera. No obstante, los emplazamientos mineros, sobre todo los históricos, continúan siendo uno de los principales focos de contaminación por elementos tóxicos.

1.3.3. LEGISLACIÓN SOBRE SUELOS CONTAMINADOS CON ELEMENTOS TÓXICOS

La EEA (2010) estima que el número de suelos donde hay o hubo actividades potencialmente contaminantes en Europa es de aproximadamente 3 millones, requiriéndose la adopción de medidas de estabilización para minimizar la dispersión de la contaminación. Esta cifra refleja lo generalizado y grave que es el problema, pero también demuestra que, a pesar de la importancia que tiene el suelo, éste no se ha protegido suficientemente.

1.3.3.1. Legislación europea

En 1972 con la declaración de la *Carta Europea de Suelos* de la Comunidad Europea, la percepción del suelo comenzó a ser la de un recurso vulnerable, que había que proteger y conservar, impulsando su investigación, planificación y administración para su uso racional.

Con la publicación de la Comunicación (COM(2002) 179) *Hacia una estrategia temática para la protección del suelo* se constituyó la primera fase del proceso que la Comisión Europea está llevando a cabo para el desarrollo de una política para la protección del suelo. Como continuación de esta medida se adoptó la Directiva 2004/35/CE sobre responsabilidad medioambiental en relación con la prevención y reparación de daños medioambientales. Finalmente, en el 2006 la Comisión Europea presentó la estrategia temática para la protección del suelo (COM(2006) 231) y la propuesta de Directiva (COM(2006) 232) por la que se establece un marco para la protección del suelo. En ellas la Comisión Europea propone unos objetivos comunes para prevenir la degradación del suelo, preservar las funciones de éste y rehabilitar los suelos contaminados o degradados. Recientemente, se ha publicado el informe COM(2012) 46 en el que se hace balance de la aplicación de la estrategia y se exponen los retos futuros para asegurar la protección del suelo.

1.3.3.2. Legislación española

En el ordenamiento jurídico español se utiliza por primera vez el concepto *suelo contaminado* en 1998, cuando se publicó la Ley sobre residuos (Ley 10/1998). Esta ley define un suelo contaminado como “*aquel cuyas características físicas, químicas o biológicas han sido alteradas negativamente por la presencia de componentes de carácter peligroso de origen humano, en concentración tal que comporte un riesgo para la salud humana o el medio ambiente, de acuerdo con los criterios y estándares que se determinen por el Gobierno*”. Posteriormente, en 2005 se redactó el Real Decreto 9/2005, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para declarar un suelo contaminado. En este Real Decreto se define el Nivel Genérico de Referencia (NGR) que permite, considerando el uso presente y futuro de los suelos, establecer cuando un suelo está contaminado. El NGR se define como “*la concentración de una sustancia contaminante en el suelo que no conlleva un riesgo superior al máximo aceptable para la salud humana o los ecosistemas*”. Este Decreto insta a las Comunidades Autónomas (CC.AA.) a declarar y delimitar los suelos contaminados por actividades humanas, evaluando los riesgos para la salud humana o el medio ambiente, de acuerdo con los criterios y estándares establecidos, en función de la naturaleza de los suelos y sus usos.

Actualmente, la Ley 10/1998 está derogada por la Ley 22/2011 sobre residuos y suelos contaminados, que establece la regulación en materia de suelos contaminados del territorio español en su Título V. En este Título se establece que el Gobierno aprobará y determinará una lista de actividades potencialmente contaminantes de suelos, y que los titulares de dichas actividades tendrán que remitir informes periódicos que puedan servir de base para declarar un suelo contaminado. La declaración y delimitación de un suelo como contaminado será

realizada por las CC.AA. y supondrá la obligatoriedad de realizar las actuaciones necesarias para proceder a su limpieza y recuperación. Este Título también regula quien será el responsable de la recuperación y la vía convencional para llevarla a cabo. Señala que el hecho de que un suelo esté declarado como contaminado puede comportar la suspensión de determinados usos del suelo si no son compatibles con las medidas de limpieza y recuperación hasta que éstas se realicen. Además, esta ley establece que las CC.AA. deberán elaborar su propio inventario de suelos contaminados que remitirán al Ministerio, y actualizarán anualmente. Por último, se contempla la posibilidad de recuperar un suelo de manera voluntaria sin necesidad de que haya sido declarado como contaminado, pero llevando un registro de estas actuaciones.

1.4. RIESGO AMBIENTAL DE LOS ELEMENTOS TÓXICOS EN EL SUELO

1.4.1. MOVILIDAD Y BIODISPONIBILIDAD

La presencia de un contaminante en el suelo no implica forzosamente daño en los organismos o en la capacidad funcional del propio suelo. Son la movilidad y biodisponibilidad de los elementos tóxicos las características que determinan su peligrosidad (Nóvoa-Muñoz et al., 2007). El contenido total de un elemento tóxico en el suelo, aunque es un indicador de la contaminación del suelo, no ofrece información acerca de su capacidad de generar riesgo en el ecosistema.

La **movilidad** de un elemento tóxico es la capacidad que tiene éste para pasar a otros compartimentos. Ésta depende de la especiación química del elemento tóxico y de propiedades del suelo, tales como pH, potencial redox, contenido en materia orgánica, (oxihidr)óxidos de Fe, Al y Mn, carbonatos y minerales de arcilla.

Los elementos tóxicos en los suelos pueden encontrarse en la solución del suelo, en forma intercambiable, unidos a carbonatos, (oxihidr)óxidos de Fe, Mn y Al y materia orgánica, en forma de sulfuros o en la fracción residual. Aquellos elementos que aparecen en la solución del suelo o en la fracción de cambio son los considerados más móviles. El resto, aunque son menos lábiles, por cambios en las condiciones ambientales o con el tiempo, pueden llegar a movilizarse. En la Figura 1.1 se muestra un esquema representativo de esta distribución y comportamiento.

Los elementos tóxicos no son perjudiciales para un organismo hasta que éste los absorbe y/o asimila, y para que un elemento tóxico sea asimilado por un organismo debe encontrarse en forma biodisponible, siendo las fracciones móviles, las más biodisponibles. De manera general se dice que la **biodisponibilidad** es una medida de la capacidad de acceso fisicoquímico que tiene un elemento para entrar en los procesos biológicos de los organismos (EPA, 1995).

Para evaluar la movilidad de los elementos tóxicos se han desarrollado múltiples metodologías, generalmente basadas en extracciones simples o secuenciales (Tessier et al.,

1979; Rauret et al., 1999, 2000; Wenzel et al., 2001; Baig et al., 2009). Estos procedimientos presentan una serie de problemas e inconvenientes metodológicos como escasa selectividad de los reactivos empleados, readsorción del elemento tóxico e influencia de las condiciones experimentales en la eficacia de la extracción (Davidson et al., 1998; Bermond, 2001). Pese a ello, están considerados una herramienta esencial para establecer la asociación geoquímica de los elementos tóxicos en las diferentes fracciones del suelo (Gleyzes et al., 2002; López & Mandado, 2002). Conocer estas asociaciones permite establecer qué cambios ambientales (acidificación, variación en las condiciones redox, modificación de la fuerza iónica, aumento de ligandos orgánicos, etc.) pueden causar la movilización de los elementos tóxicos desde la fase sólida a la líquida y favorecer, así, su dispersión a otros puntos del ecosistema (Sutherland et al., 2000).

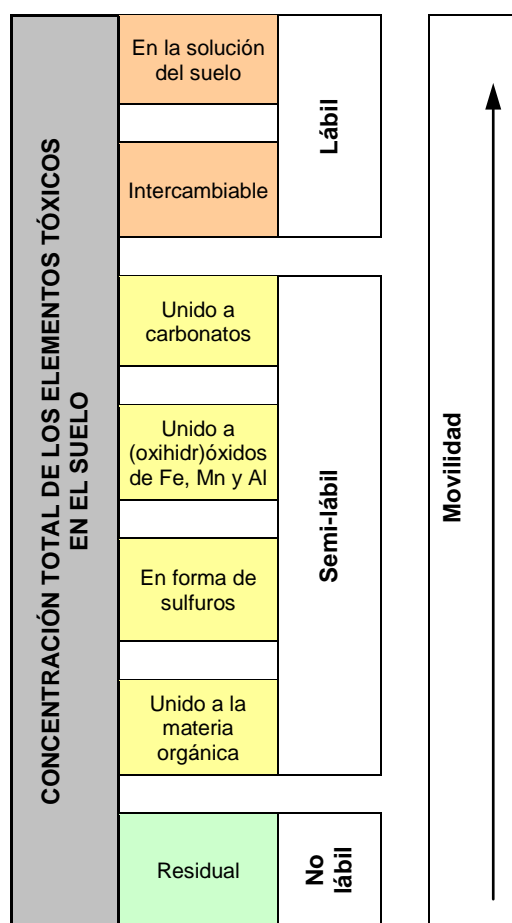


Figura 1.1. Fracciones del suelo a las que se asocian los elementos tóxicos.

1.4.2. DINÁMICA DE LOS ELEMENTOS TÓXICOS EN LOS SUELOS

Una vez que se incorporan al suelo, los elementos tóxicos van a sufrir una serie de procesos que determinarán su concentración final en el medio, así como su potencial de contaminación de otros compartimentos ambientales. Estos procesos son diversos e incluyen fenómenos tales como acumulación, transformación, redistribución y transporte o transferencia a otros medios (absorción, lixiviación, escorrentía y volatilización).

La dinámica de los elementos tóxicos en los suelos depende de una serie de interacciones entre éstos y los constituyentes del suelo. Dichas interacciones están influenciadas por las características del suelo y de los elementos tóxicos (Kabata-Pendias, 2004). Los mecanismos de interacción pueden producirse por medio de procesos fisicoquímicos (adsorción-desorción, precipitación-disolución y oxidación-reducción) o biológicos, y pueden ocurrir individual o conjuntamente. Estos procesos son los que determinan la distribución de los elementos tóxicos en los suelos y su movilidad y biodisponibilidad. En la Figura 1.2 se resume de manera gráfica la dinámica de los elementos tóxicos en el suelo.

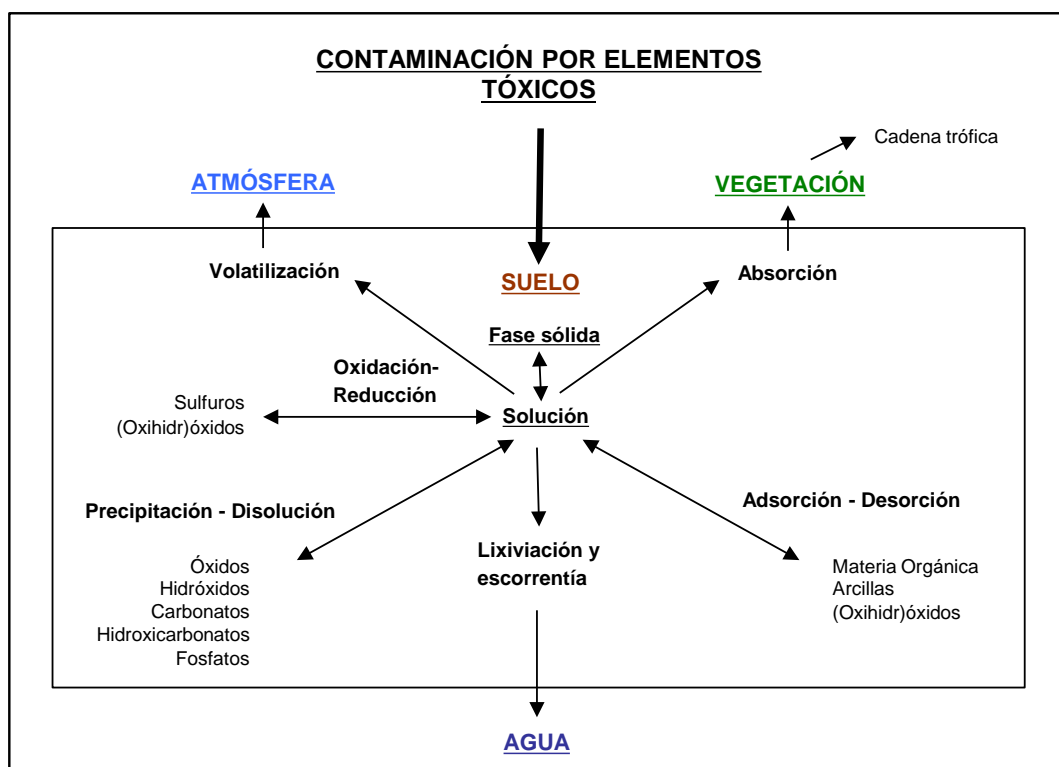


Figura 1.2. Dinámica de los elementos tóxicos en los suelos.

1.4.2.1. Procesos fisicoquímicos

1.4.2.1.1. Adsorción-Desorción

La adsorción es un fenómeno superficial en el que tiene lugar la acumulación de especies en la interfase existente entre las fases sólida y líquida en una disposición geométrica bidimensional (Sposito, 1986). La adsorción iónica se divide en dos categorías: específica y no específica. La adsorción no específica da lugar a la formación de uniones en las que al menos una molécula de solvente se interpone entre el grupo funcional de la superficie y el ión retenido. Los complejos así formados reciben el nombre de complejos de esfera externa. La adsorción no específica implica uniones de tipo electrostático, transcurriendo a través del proceso de intercambio iónico. Este tipo de adsorción es débil y reversible. La adsorción específica da lugar a uniones en las que entre el grupo funcional de la superficie y el ión no hay interposición de moléculas de solvente. Los complejos que origina reciben el nombre de complejos de esfera

interna. La adsorción específica, también conocida como quimisorción, implica la formación de enlaces químicos, originando uniones con cierto carácter covalente.

Las cargas de los componentes del suelo pueden ser negativas o positivas, y permanentes o variables, dando lugar a los diferentes tipos de adsorción. Las cargas permanentes se presentan en los minerales de arcilla, principalmente en los de tipo 2:1. Estos minerales presentan cargas negativas permanentes por sustituciones isomórficas de los iones Si^{4+} por iones Al^{3+} o Fe^{3+} en las capas tetraédricas y del Al^{3+} por Mg^{2+} , Fe^{2+} y otros cationes divalentes en las capas octaédricas. Las cargas variables se producen a través de los procesos de disociación de grupos funcionales y adsorción específica. Las cargas variables son dependientes de pH y aparecen en la superficie de los (oxihidr)óxidos de Fe, Al y Mn, en la materia orgánica, en los bordes y fracturas de los minerales de arcilla y en la capa octaédrica de minerales de arcilla de tipo 1:1.

Los minerales de arcilla juegan un papel importante en el control de la concentración de los elementos tóxicos en la solución del suelo. Las arcillas de tipo 2:1, como las esmectitas y vermiculitas, debido a su gran superficie específica y su carga negativa permanente, tienen alta capacidad de intercambio catiónico (CIC), por lo que adsorben principalmente cationes. Las arcillas de tipo 1:1, como la caolinita, sufren pocas sustituciones isomórficas, por lo que apenas presentan carga negativa permanente, y en consecuencia poseen baja CIC, adsorbiendo mayoritariamente iones, tanto cationes como aniones, a través de los grupos aluminol ($\equiv\text{Al}-\text{OH}$).

Los (oxihidr)óxidos de Fe, Mn y Al desempeñan un papel crucial en la retención de los elementos tóxicos en el suelo mediante procesos de adsorción a través de sus cargas variables (Adriano, 1986). Estos (oxihidr)óxidos pueden adsorber desde la solución del suelo tanto cationes como aniones. Los (oxihidr)óxidos de Fe suelen ser los más abundantes, siendo los más comunes la ferrihidrita ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), la goethita ($\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$), la lepidocrocita ($\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$) y la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). En el caso de los (oxihidr)óxidos de Al y Mn, los más comunes en el suelo son la gibbsita ($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$) y la birnesita ($\text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$), respectivamente (Alloway, 1995). El punto cero de carga, PCC, (pH al cual la carga neta es cero), varía para los diferentes (oxihidr)óxidos. El PCC es de 7-10 para los (oxihidr)óxidos de Fe, de 8-9,4 para los de Al y de 1,4-4,6 para los de Mn. A pH inferior al PCC los (oxihidr)óxidos se cargan positivamente, y a pH superior, negativamente. Por ello, en los suelos los (oxihidr)óxidos de Fe y Al aparecen de manera general cargados positivamente, mostrando gran capacidad para adsorber aniones, mientras que los de Mn aparecen con cargas negativas (Alloway, 1995).

La materia orgánica (MO) es también un componente del suelo determinante en el control de la solubilidad y biodisponibilidad de los elementos tóxicos, pudiendo formar con ellos complejos solubles e insolubles. La MO está constituida por una gran diversidad de moléculas orgánicas, tanto de naturaleza húmica como no húmica. Las sustancias no húmicas son principalmente carbohidratos, aminas, aminoácidos, proteínas, lípidos y ácidos de bajo peso

molecular, siendo los ácidos málico, cítrico, oxálico y acético los más abundantes en la solución del suelo (Jones & Brassington, 1998). Las sustancias húmicas incluyen los ácidos húmicos y los ácidos fúlvicos, y son las más abundantes en la MO de los suelos (Kinniburgh et al., 1996). Estas sustancias contienen una gran variedad de grupos funcionales, tales como carboxilo, fenólico, carbonilo, alcohólico, amino y sulfhidrilo. De todos ellos, los más abundantes y los principales responsables de los procesos de formación de complejos con los elementos tóxicos son los grupos carboxilo y fenólico (Liu & González, 2000). En las condiciones normales de pH de los suelos (4-8,5; Alloway, 1995) son fundamentalmente los primeros los que juegan un papel más importante a este respecto, dado el mayor valor de su constante de disociación ácida. La presencia de cargas negativas en estas sustancias, además de dar lugar a la formación de complejos con cationes, posibilita su adsorción en las cargas positivas de las arcillas y los (oxihidr)óxidos de los suelos (Stevenson, 1994; Cheshire et al., 2000). Generalmente, los ácidos húmicos y fúlvicos tienen similar estructura, difiriendo en peso molecular y contenido de grupos funcionales. Los ácidos fúlvicos forman complejos más solubles que los ácidos húmicos debido a su menor peso molecular y su mayor contenido en grupos funcionales ácidos (Benedetti et al., 1996; Vermeer et al., 1998; Plaza et al., 2005), siendo solubles en un rango de pH (2-12) más amplio que los ácidos húmicos, que se solubilizan a pH alcalino (Stevenson, 1994; Wu et al., 2002). Un aumento del pH de los suelos (hasta pH neutro o alcalino) puede provocar, por tanto, la solubilización de éstos y la liberación a la solución del suelo de los elementos tóxicos previamente adsorbidos (Ross, 1994).

El pH es uno de los principales factores de influencia en los procesos de adsorción-desorción, ya que afecta a las cargas variables dependientes de pH y a la especiación de los elementos tóxicos. De manera general, los elementos tóxicos en forma catiónica se adsorben más fácilmente a pH alto, al contrario que las formas aniónicas. Los procesos de adsorción-desorción también pueden verse influenciados por la competencia por los sitios de adsorción. Esta competencia puede darse entre elementos mayoritarios y elementos tóxicos, o entre diferentes elementos tóxicos.

1.4.2.1.2. Precipitación-Disolución

La precipitación implica la transferencia de especies desde la fase líquida a la fase sólida, dando lugar a la formación de una nueva fase en una disposición geométrica tridimensional (Sposito, 1986). Para que el proceso de precipitación se produzca es necesario que la fase líquida esté sobresaturada con respecto a las especies que van a formar la nueva fase sólida. Sin embargo, en la solución del suelo las superficies minerales y orgánicas pueden catalizar este proceso, reduciendo la barrera de energía necesaria para que la primera etapa de nucleación tenga lugar, especialmente en los casos en los que existe una similitud cristalográfica entre las superficies presentes y la fase precipitante (McBride, 1989). Por otra parte, la precipitación de una especie puede verse favorecida si ésta puede precipitar en forma de un compuesto mixto, puesto que la solubilidad de las especies en los compuestos mixtos es menor que en los compuestos puros. Esta forma particular de precipitación recibe el nombre de

coprecipitación. Para que la coprecipitación tenga lugar es necesario que previamente se produzca la disolución del mineral. En los suelos los minerales más susceptibles de experimentar procesos de disolución y recristalización, bien por acción del pH o bien por la acción de agentes reductores y oxidantes, son los carbonatos y los (oxihidr)óxidos de Fe y Mn (McBride, 1994).

Los procesos de precipitación-disolución están fuertemente influenciados por el pH y el potencial redox del suelo (Ross, 1994). De manera general, los elementos que se presentan en forma catiónica tienden a precipitar en suelos neutros o alcalinos en forma de óxidos, hidróxidos, carbonatos, hidroxicarbonatos o fosfatos, siendo más solubles bajo condiciones ácidas. Por el contrario, los elementos que están presentes mayoritariamente en forma aniónica (As, Cr, Se y V) aumentan su solubilidad cuando aumenta el pH.

1.4.2.1.3. Oxidación-Reducción

El destino y el comportamiento de numerosos elementos en los suelos están directa o indirectamente relacionados con las reacciones de transferencia de electrones (reacciones de cesión de electrones u oxidación y reacciones de ganancia de electrones o reducción). El oxígeno molecular actúa como el principal aceptor de electrones. Una vez que el oxígeno molecular desaparece o es consumido se establece la siguiente secuencia preferente en orden decreciente de aceptores de electrones: NO_3^- , Mn(IV), Fe(III), SO_4^{2-} y CO_2 (Reddy et al., 2000). Así, a medida que el estado redox de los suelos evoluciona desde condiciones aerobias hasta condiciones anaerobias se producen de forma secuencial una serie de reacciones de oxidación-reducción, siendo algunas de ellas determinantes en la movilidad de los elementos tóxicos, tales como las reacciones de reducción del Mn(IV), Fe(III) y SO_4^{2-} . La reducción del Mn(IV) y del Fe(III) provoca la solubilización de los (oxihidr)óxidos de Fe y Mn, liberando a la solución del suelo los elementos previamente adsorbidos u ocluidos en ellos (Adriano, 1986). Por el contrario, la reducción de los iones SO_4^{2-} puede dar lugar a la formación de sulfuros insolubles con diferentes elementos tóxicos, con la consecuente disminución de su movilidad y biodisponibilidad.

Muchos elementos tóxicos aparecen en el suelo en más de un estado de oxidación, modificándose su especiación y, por lo tanto, su movilidad cuando las condiciones redox del suelo cambian. Los elementos tóxicos son generalmente menos móviles cuanto mayor es su estado de oxidación (Ross, 1994).

Por otra parte, algunos constituyentes del suelo como los (oxihidr)óxidos de Fe y Mn y los ácidos húmicos pueden promover la oxidación de determinados elementos tóxicos dando lugar a las formas menos móviles y tóxicas (Leuz et al., 2006a; Wang & Mulligan, 2006a; Wilson et al., 2010).

1.4.2.2. Procesos biológicos

La actividad de las raíces y los microorganismos del suelo son factores que también influyen en la dinámica de los elementos tóxicos, y es en la rizosfera donde los procesos

biológicos responsables de dicha influencia están más activos. Tanto los microorganismos como las plantas pueden absorber (retener en su interior) o adsorber (inmovilizar en sus paredes celulares) elementos tóxicos. Además, ambos pueden liberar productos metabólicos que favorezcan transformaciones del suelo (cambios de pH o del potencial redox) que promueven la movilización/inmovilización de los elementos tóxicos o que tengan efectos directos en ellos y, por lo tanto, alteren igualmente su movilidad. Pero además, la mayoría de las plantas establecen relaciones con microorganismos (hongos y bacterias) a nivel radicular que también promueven las modificaciones indicadas. Éstas están mediadas por reacciones de oxidación-reducción, metilación y formación de complejos (Adriano et al., 2004).

1.5. TÉCNICAS DE RECUPERACIÓN DE SUELOS CONTAMINADOS CON ELEMENTOS TÓXICOS

Las técnicas de recuperación o rehabilitación de suelos contaminados con elementos tóxicos tienen como objetivo eliminar, reducir o contener los contaminantes presentes, de tal manera que esos suelos no representen un riesgo en su uso futuro. Las técnicas de recuperación de suelos pueden clasificarse de forma general en dos grupos:

- a) Técnicas de descontaminación. Éstas buscan la eliminación del contaminante del suelo, permitiendo así una mayor flexibilidad en los futuros usos del suelo. Sin embargo, la mayoría de ellas tienen limitaciones económicas, medioambientales y/o logísticas (Vangronsveld & Cunningham, 1998).
- b) Técnicas de estabilización. Éstas tratan de minimizar el riesgo que supone la presencia de los contaminantes en el suelo, bien inmovilizándolos o bien aislando el suelo contaminado. Estas técnicas suelen ser más económicas, por lo que se hacen interesantes para el tratamiento de áreas muy degradadas y de grandes dimensiones.

Ambos grupos de técnicas incluyen tanto obras de ingeniería como tratamientos químicos y biológicos. La elección de una u otra técnica de rehabilitación depende de diversos factores, tales como el tipo de elementos tóxicos presentes, el grado de contaminación (concentración y distribución de los elementos tóxicos), las características del suelo (pH, textura, etc.), la localización e historia del lugar contaminado, el tamaño del sitio, el uso final al que se vaya a destinar el suelo, los recursos técnicos y financieros disponibles y las circunstancias medioambientales, legales, sociales y geográficas (Vangronsveld & Cunningham, 1998).

1.5.1. TÉCNICAS DE DESCONTAMINACIÓN

1.5.1.1. Obras de ingeniería

Excavación y vertido. Esta técnica consiste en retirar el suelo contaminado, reemplazándolo por otro libre de contaminantes. El suelo excavado es depositado posteriormente en un vertedero controlado. Es una técnica simple, que se usa normalmente

para descontaminar zonas de escasa extensión y con alto nivel de contaminación. Sin embargo, se hace inviable a gran escala debido a su elevado coste e impacto ambiental.

Lavado. Esta técnica se basa en la extracción de los contaminantes del suelo por medio de la acción de un fluido, aprovechando la mayor solubilidad de éstos en el fluido extractante. Su uso requiere de suelos muy permeables y sustancias poco adsorbidas. Realizado el tratamiento, el efluente debe depurarse a través de otras técnicas.

Tratamiento térmico. Este tratamiento consiste en la volatilización de los contaminantes del suelo por medio del calentamiento del mismo. Se aplica con bastante frecuencia en suelos contaminados con compuestos orgánicos, pero en el caso de suelos contaminados con elementos tóxicos su uso es muy restringido, dada la baja volatilidad de los mismos. Prácticamente solo se emplea con el mercurio y sus compuestos. Es un proceso costoso ya que implica un gran consumo energético.

Tratamiento electroquímico. Esta técnica está basada en un proceso electrocinético que tiene lugar cuando una corriente directa es aplicada entre un cátodo y un ánodo situados en el suelo. Es aplicable a relativamente pocos elementos tóxicos. Resulta cara de instalar e implica un gran consumo eléctrico.

1.5.1.2. Tratamientos químicos y biológicos

Biorremediación. Esta técnica implica el uso de microorganismos que facilitan la solubilidad de algunos elementos tóxicos, consiguiendo así su extracción por lixiviación.

Fitoextracción. Esta técnica de fitorremediación está basada en el uso de plantas que absorben los elementos tóxicos y los acumulan en sus partes aéreas, las cuales se recolectan y tratan posteriormente como residuos (Krämer, 2005). Requiere plantas con unas características muy específicas, tales como gran capacidad para acumular el elemento tóxico, rápido crecimiento, gran biomasa, facilidad de cosecha y alta tolerancia a las condiciones del sitio. Actualmente, existen principalmente dos estrategias de fitoextracción, la basada en el uso de plantas hiperacumuladoras y la basada en el uso de plantas de mayor biomasa y niveles medios de acumulación. En este último caso se suelen usar agentes químicos para aumentar la disponibilidad de los elementos tóxicos y, con ello, su absorción y translocación. Cuando la fitoextracción se lleva a cabo de este modo particular recibe el nombre de fitoextracción asistida.

El criterio para considerar a una planta como hiperacumuladora depende en primer lugar de la concentración del elemento tóxico que la planta es capaz de acumular. Esta concentración umbral es dependiente del elemento acumulado (Kidd et al., 2007; Haque et al., 2008; García-Salgado et al., 2012):

- Hiperacumuladora de Cd > 100 mg Cd kg⁻¹ planta.
- Hiperacumuladora de As, Cu, Ni, Pb, Sb o Se > 1.000 mg elemento kg⁻¹ planta.
- Hiperacumuladora de Zn o Mn > 10.000 mg elemento kg⁻¹ planta.

Adicionalmente, para considerar a una planta hiperacumuladora los factores de bioacumulación ($FB = \frac{[\text{Elemento tóxico}]_{\text{planta}}}{[\text{Elemento tóxico}]_{\text{suelo}}}$) y translocación ($FT = \frac{[\text{Elemento tóxico}]_{\text{parte aérea}}}{[\text{Elemento tóxico}]_{\text{raíz}}}$) que ésta presenta han de ser superiores a 1 (Gonzaga et al., 2006).

La fitoextracción presenta muchas ventajas (bajo coste, bajo impacto ambiental y realización in situ), pero también limitaciones. La reducida capacidad de las plantas para acumular elementos tóxicos y/o sus bajas tasas de crecimiento hacen que este proceso sea muy lento, sobre todo en áreas con niveles altos de contaminación.

Fitovolatilización. En esta técnica de fitorremediación están involucrados tanto plantas como microorganismos que forman asociaciones capaces de transformar los elementos tóxicos en formas más volátiles. Se ha empleado para algunos elementos tóxicos (Hg y Se), aunque generalmente se utiliza con compuestos orgánicos. Su uso es controvertido ya que la contaminación se transfiere a la atmósfera.

1.5.2. TÉCNICAS DE ESTABILIZACIÓN

1.5.2.1. Obras de ingeniería

Aislamiento externo. Esta técnica consiste en aislar el suelo contaminado mediante barreras físicas. Estas barreras evitan la entrada de agua y, consecuentemente, la salida de lixiviados. Las barreras pueden ser de diversos tipos, tales como suelo no contaminado, arcilla, asfalto o combinaciones de estos materiales. Esta técnica es útil para el tratamiento de zonas con contaminación muy localizada.

Solidificación. Este tratamiento busca inmovilizar los contaminantes mezclando el suelo con materiales solidificantes o cementantes, evitando así que pasen a otros compartimentos. Es un tratamiento muy agresivo, por lo que solo se aplica en áreas de pequeño tamaño y con niveles de contaminación leves o moderados ya que existe cierta incertidumbre sobre su duración a largo plazo.

Vitrificación. Esta técnica, mediante la aplicación de un tratamiento térmico de alta temperatura (1.600-2.000 °C), transforma el suelo contaminado en una matriz sólida en la que los contaminantes quedan recluidos. Es una técnica efectiva, pero muy agresiva, además de muy costosa por el gran consumo energético que requiere su aplicación.

1.5.2.2. Tratamientos químicos y biológicos

Fitoestabilización. Esta técnica de fitorremediación busca por medio del establecimiento de una cobertura vegetal limitar la movilidad de los elementos tóxicos, reduciendo así la dispersión de la contaminación (Bolan et al., 2011). Las plantas estabilizan los elementos tóxicos acumulándolos y precipitándolos en sus raíces o bien adsorbiéndolos en la superficie de las mismas. Las plantas empleadas preferentemente no deben acumular los elementos tóxicos en sus tejidos aéreos. Por otra parte, las plantas protegen los suelos contaminados de la erosión del viento y del agua y reducen igualmente la percolación de ésta, disminuyendo

también de este modo la transferencia de los contaminantes (Vangronsveld & Cunningham, 1998).

La fitoestabilización, al igual que otras técnicas de fitorremediación, es un método natural, estético, económico y, además, al contrario que la fitoextracción, no genera subproductos (Vangronsveld & Cunningham, 1998). Todo esto convierte a la fitoestabilización en una técnica muy prometedora para la recuperación de áreas extensas y fuertemente contaminadas como pueden ser las zonas mineras. Pese a la elevada concentración de elementos tóxicos, en muchas de estas áreas se han encontrado plantas capaces de sobrevivir, presentando algunas de ellas un gran potencial para ser usadas en estrategias de fitoestabilización (Becerril et al., 2007). En la Tabla 1.2 se incluye un listado de plantas que reúnen estas características.

Tabla 1.2. Plantas candidatas a fitoestabilizadoras.
(Modificado de Mendez & Maier, 2008).

Planta	Elemento Tóxico	País	Referencia
Anacardiaceae			
<i>Pistacia terebinthus</i> Bieberstein	Cu	Chipre	Johansson et al. (2005)
<i>Schinus molle</i> L.	Cd, Cu, Mn, Pb, Zn	México	González & González-Chávez (2006)
Asteraceae			
<i>Baccharis neglecta</i> Brito.	As	México	Flores-Tavizon et al. (2003)
<i>Bidens humilis</i> H.B.K.	Ag, As, Cd, Cu, Pb	Ecuador	Bech et al. (2002)
<i>Viguiera linearis</i> (Cav.) Sch.	Cd, Cu, Mn, Pb, Zn	México	González & González-Chávez (2006)
Chenopodiaceae			
<i>Atriplex lentiformis</i> (Torr.) S. Wats.	As, Cu, Mn, Pb, Zn	EE. UU.	Méndez et al. (2007)
<i>Atriplex canescens</i> (Pursh) Nutt.	As, Hg, Mn, Pb	EE. UU.	Rosario et al. (2007)
Euphorbiaceae			
<i>Euphorbia</i> sp.	Cd, Cu, Mn, Pb, Zn	México	González & González-Chávez (2006)
Fabaceae			
<i>Dalea bicolor</i> Humb. & Bonpl. Ex. Wild.	Cd, Cu, Mn, Pb, Zn	México	González & González-Chávez (2006)
Plumbaginaceae			
<i>Lygeum spartum</i> L.	Cu, Pb, Zn	España	Conesa et al. (2006)
Poaceae			
<i>Piptatherum miliaceum</i> (L.) Coss.	Cu, Pb, Zn	España	Conesa et al. (2006)
<i>Lolium perenne</i> L.	Cu, Pb, Zn	Italia	Arienzo et al. (2004)
Salicaceae			
<i>Salix alba</i> L.	As, Co, Cu, Pb, Zn	Italia	Vamerli et al. (2009)

Inmovilización in situ. Este tratamiento busca estabilizar los elementos tóxicos incorporando al suelo contaminado materiales enmendantes que reduzcan su movilidad, limitando de este modo la dispersión de la contaminación. Puede usarse de manera simultánea con la fitoestabilización, potenciando así sus efectos. Esta técnica es de bajo coste, no origina subproductos, es de bajo impacto ambiental y puede ser empleada en una amplia variedad de suelos contaminados. Son muy diversos los materiales que han sido empleados como agentes enmendantes, tanto inorgánicos como orgánicos.

Los materiales inorgánicos más usados son cal, carbonatos, fosfatos, (oxihidr)óxidos de Fe, Al o Mn, aluminosilicatos (arcillas y zeolitas) y subproductos industriales, tales como beringita (subproducto alcalino de la combustión de residuos del carbón compuesto fundamentalmente por aluminosilicatos), espumas de azucarera (subproducto de la producción de azúcar constituido principalmente por carbonato cálcico), lodos rojos de bauxita (subproducto de la producción de alúmina compuesto fundamentalmente por (oxihidr)óxidos de Fe y Al) y fosfoyeso (subproducto de la producción de ácido fosfórico constituido básicamente por yeso) (Gworek, 1992; Vangronsveld et al., 1995; Chlopecka & Adriano, 1996, 1997; Boisson et al., 1998, 1999a, 1999b; Lehoczky et al., 2000; García-Sánchez et al., 2002; Hamon et al., 2002; Lombi et al., 2002; Álvarez-Ayuso & García-Sánchez 2003a, 2003b; Hartley et al., 2004; Mench et al., 2006; Gray et al., 2006; Querol et al., 2006; Aguilar-Carrillo et al., 2009; Conesa et al., 2010; Fernández-Caliani & Barba-Brioso, 2010; Malandrino et al., 2011). Entre los materiales orgánicos destacan fundamentalmente estiércoles, compost de residuos sólidos urbanos, biosólidos compostados, turba y leonardita (Berti & Cunningham, 1997; Shuman, 1998; Li et al., 2000; McBride & Martínez, 2000; Shuman et al., 2002; Pérez-de-Mora et al., 2006).

En general, estos agentes enmendantes han mostrado un efecto positivo en la reducción de la movilidad de los elementos tóxicos, bien a través de la precipitación de carbonatos, hidroxicarbonatos, hidróxidos, óxidos o fosfatos o bien por favorecer de forma directa o indirecta los procesos de adsorción, ya sea a través del mecanismo de intercambio iónico, ya sea por medio de uniones de tipo específico. Sin embargo, ciertos tratamientos han de ser aplicados con cautela ya que en determinadas circunstancias pueden conducir a un aumento de la solubilidad de los elementos tóxicos. Así, algunos enmendantes orgánicos han demostrado aportar ligandos orgánicos solubles, provocando un incremento en la movilidad de los elementos tóxicos presentes en el suelo contaminado (Narwal & Singh, 1998; Shuman, 1998). Igualmente, el uso de enmiendas a base de fosfatos puede suponer un aumento de la movilidad de elementos tóxicos existentes en forma aniónica por competición del fosfato con ellos por los lugares de adsorción (Boisson et al., 1999a).

1.6. ARSÉNICO, ANTIMONIO Y PLOMO

1.6.1. ARSÉNICO

1.6.1.1. Características generales

El arsénico es un elemento del grupo 15 (V-A) de la tabla periódica, con número atómico 33 y peso atómico $74,92 \text{ g mol}^{-1}$. Se le considera un metaloide por poseer propiedades intermedias entre los metales y los no metales, aunque predominan las características de no metal. Forma más fácilmente aniones que cationes.

Los estados de oxidación más comunes del As son (-III), (0), (III) y (V), aunque en el ambiente los más habituales son los 2 últimos (Bissen & Frimmel, 2003). El As(III) existe en

condiciones reductoras, y, dependiendo del pH, forma las siguientes especies: H_3AsO_3 , H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} y AsO_3^{3-} . En medio aeróbico el estado de oxidación que domina es el As(V), formando en función del pH del medio las especies: H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} y AsO_4^{3-} (Henke & Hutchison, 2009). En la Figura 1.3 se muestra el diagrama Eh-pH para el sistema $\text{As-O}_2\text{-H}_2\text{O}$, con las diferentes especies acuosas del As.

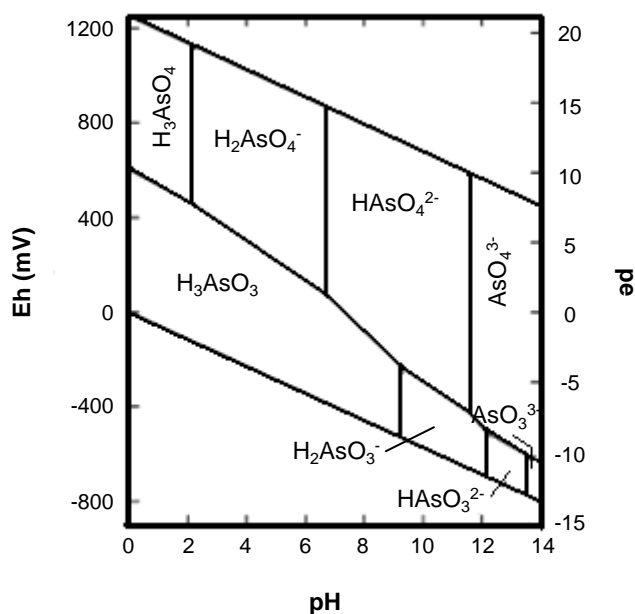


Figura 1.3. Diagrama Eh-pH para el sistema $\text{As-O}_2\text{-H}_2\text{O}$. (Modificado de Smedley & Kinniburgh, 2002).

Los suelos suelen presentar pH entre 4 y 8,5 (Alloway, 1995), condiciones en las cuales las principales especies inorgánicas de As(V) son H_2AsO_4^- y HAsO_4^{2-} . A esos mismos valores de pH, la especie principal de As(III) carece de carga (H_3AsO_3), lo que implica menor capacidad para asociarse con fases sólidas del suelo como los minerales de arcilla o los (oxihidróxidos metálicos). Esto hace que las especies de As(V) sean menos móviles que las de As(III) en la mayoría de ambientes (Wilson et al., 2010).

1.6.1.2. Arsénico en el ambiente

El arsénico es un elemento ampliamente distribuido, apareciendo en casi todos los ambientes. Su concentración en la corteza terrestre es variable, pero de manera general se estima que oscila en el rango $0,5\text{-}2,5 \text{ mg kg}^{-1}$ (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007), ocupando el puesto 44 en abundancia (Wedepohl, 1995).

El As aparece como constituyente en al menos 300 minerales, de los cuales aproximadamente el 60% son arseniatos, el 20% arsenosulfuros y sulfosales y el otro 20% arseniuros, arsenitos, óxidos o As elemental (Alloway, 1995; Bissen & Frimmel, 2003; Drahotka & Filippi, 2009). Se encuentra presente en muchos depósitos minerales, especialmente en aquellos que incluyen mineralización de sulfuros como la pirita, pudiendo variar su concentración desde pocos mg kg^{-1} hasta cantidades porcentuales (Alloway, 1995). La arsenopirita (FeAsS) es el mineral de arsénico más común. Ha sido utilizada a lo largo de la

historia para la obtención de As por su abundancia (Smedley & Kinniburgh, 2002), al igual que otros minerales de As como oropimente (As_2S_3) y rejalgar (AsS) (Bissen & Frimmel, 2003).

1.6.1.3. Fuentes

La presencia de arsénico en los suelos puede tener un origen natural o antropogénico, siendo normalmente este último el causante del incremento de sus concentraciones.

1.6.1.3.1. Fuentes naturales

El arsénico aparece de manera natural en el suelo por meteorización de las rocas, siendo ésta la principal fuente natural de este elemento. No obstante, las erupciones volcánicas pueden ser también importantes focos emisores de arsénico en áreas afectadas por esta actividad (Fitz & Wenzel, 2002).

La concentración de arsénico en las rocas varía según el tipo de roca. En general, en las rocas ígneas la concentración de As es baja ($0,06\text{-}28 \text{ mg kg}^{-1}$), a excepción de en las rocas ígneas básicas extrusivas, tipo basaltos, que pueden presentar valores de hasta 113 mg kg^{-1} . Las rocas metamórficas tampoco presentan normalmente contenidos altos de As ($< 0,1\text{-}18,5 \text{ mg kg}^{-1}$), a excepción de las pizarras que pueden llegar a alcanzar valores de hasta 143 mg kg^{-1} . Las rocas sedimentarias presentan concentraciones superiores, existiendo más diferencias entre sus distintas variedades. Normalmente, los contenidos de As en ellas varían entre $0,6$ y 490 mg kg^{-1} , siendo las rocas sedimentarias marinas las que presentan los valores más altos. No obstante, cabe destacar que en los sedimentos recientes de origen fluvial las concentraciones de As pueden llegar a alcanzar valores de hasta 4.000 mg kg^{-1} (Mandal & Suzuki, 2002).

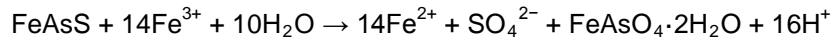
De manera general, se considera que el As está presente en los suelos a mayor concentración que en las rocas, siendo menores las concentraciones en los suelos arenosos y derivados del granito, y superiores en suelos orgánicos y aluviales (Kabata-Pendias, 2011).

1.6.1.3.2. Fuentes antropogénicas

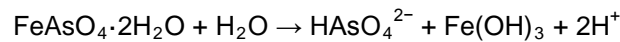
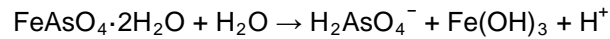
Las principales actividades humanas que son fuente de As en los suelos son la minería, la industria y las prácticas agrícolas (Adriano, 1986; Smith et al., 1998).

Minería. El As está presente en muchos depósitos minerales de interés económico, sobre todo en los depósitos de sulfuros en los que el As se encuentra fundamentalmente en forma de arsenopirita. La extracción y procesamiento de estos minerales origina residuos con un importante contenido de As, lo que convierte a esta actividad en una de las principales fuentes de este elemento (Bissen & Frimmel, 2003). Generalmente, estos residuos no han sido gestionados de forma adecuada, favoreciendo la dispersión y la meteorización de los mismos, y, con ello, la contaminación por As del área circundante (Alloway, 1995).

La arsenopirita es un mineral estable bajo condiciones reductoras (Craw et al., 2002). Sin embargo, en condiciones oxidantes la arsenopirita se disuelve dando lugar a la formación de scorodita de acuerdo con la siguiente reacción (Dove & Rimstidt, 1985):



La scorodita se mantiene estable durante el proceso de oxidación de la arsenopirita debido al bajo pH. Sin embargo, cuando el proceso de oxidación se completa, el pH aumenta. A pH próximo a 3 la scorodita tiende a disolverse de forma incongruente, dando lugar a la precipitación de (oxihidr)óxidos de Fe y a la liberación de As de acuerdo con las siguientes reacciones (Nordstrom & Archer, 2003):



El As liberado puede coprecipitar con los (oxihidr)óxidos de Fe o ser adsorbido en su superficie, limitando así su dispersión (Henke & Hutchison, 2009).

Industria. Existen diversas industrias que son fuente de As. Destacan las centrales térmicas de combustión de carbón, la industria metalúrgica (sobre todo la del Cu) y otras que utilizan el As en la fabricación de sus productos, como son la industria cerámica, la del vidrio y la de pigmentos (Smith et al., 1998). Los residuos de estas industrias suelen contener cantidades apreciables de As. Este elemento puede ser incorporado a los suelos a través de éstos, ya sea por emisiones atmosféricas, ya sea por lixiviaciones a partir de los depósitos de los mismos o por vertido de efluentes.

Prácticas agrícolas. Diversas prácticas agrícolas suponen o han supuesto el aporte de As al suelo. Éstas incluyen el uso de fertilizantes fosfatados, de abonos de origen animal y de distintos insecticidas y herbicidas (Alloway, 1995; Matschullat, 2000; Mandal & Suzuki, 2002). Igualmente, el uso de compost de residuos sólidos urbanos y de lodos de depuradora como enmiendas en agricultura puede incorporar este elemento al suelo. La presencia del As en ellos suele derivarse de su uso en medicamentos, productos cosméticos (Aslam & Davis, 1979; Sainio et al., 2000) y detergentes (Angino et al., 1970).

1.6.1.4. Dinámica del arsénico en el suelo

La concentración de As en un suelo sin contaminar no suele exceder de 10 mg kg⁻¹ (Adriano, 1986). No obstante, ésta puede variar en un rango más amplio, considerándose valores normales los comprendidos entre 1 y 40 mg kg⁻¹ (Alloway, 1995; Mandal & Suzuki, 2002).

El As en el suelo está principalmente en forma de especies inorgánicas (ácido arsenioso, ácido arsénico y sus sales), si bien la actividad microbiana puede catalizar reacciones de metilación, debido a la disposición del As para establecer enlaces As-C. Los compuestos organoarsenicales más habituales son el ácido dimetilarsínico (DMA), (CH₃)₂AsO(OH), y el ácido monometilarsónico (MMA), CH₃AsO(OH)₂ (Henke & Hutchison, 2009).

La movilidad del arsénico en el suelo depende principalmente de determinadas propiedades del mismo, fundamentalmente del pH y del potencial redox, y de procesos de

adsorción-desorción y de oxidación-reducción que tienen lugar entre este elemento y diferentes constituyentes del suelo ((oxihidr)óxidos de Fe, Mn y Al, materia orgánica y minerales de arcilla). Por otra parte, su movilidad está también influenciada por otros aniones que pueden competir con él por los sitios de adsorción. En la Figura 1.4 se esquematiza la dinámica del arsénico en los suelos.

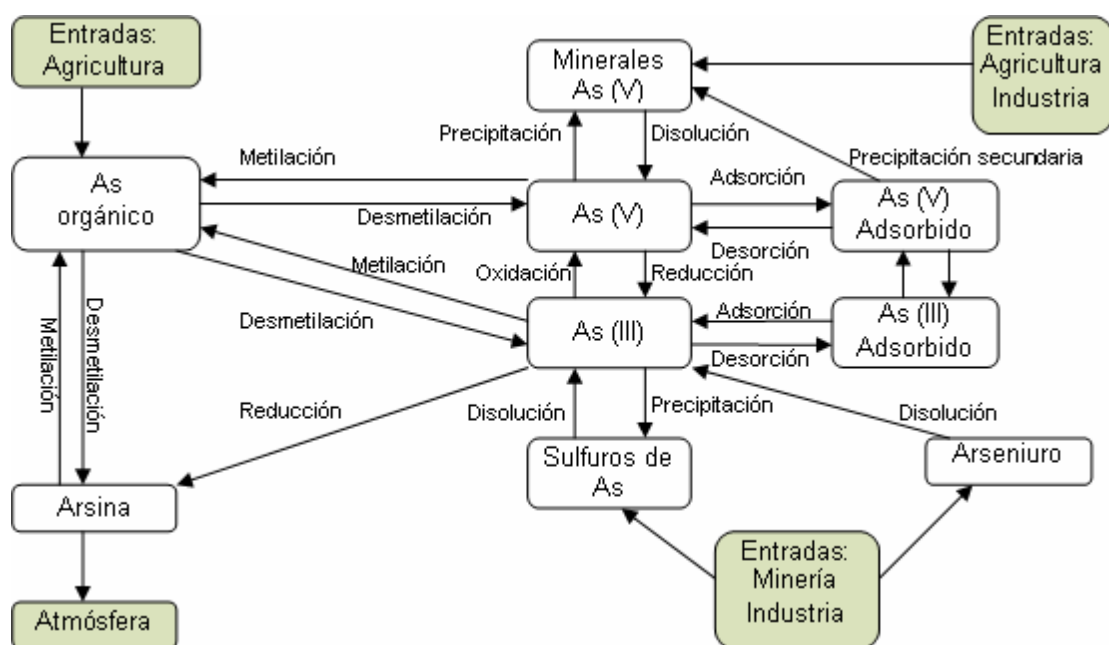


Figura 1.4. Arsénico en los suelos.
(Modificado de Zhang & Selim, 2008).

1.6.1.4.1. Efecto de los (oxihidr)óxidos de Fe, Al y Mn

Los (oxihidr)óxidos de Fe son uno de los principales constituyentes del suelo responsables de la adsorción de arsénico (García-Sánchez & Álvarez-Ayuso, 2003; Taggart et al., 2004; Wang & Mulligan, 2008; García-Sánchez et al., 2010). La capacidad de adsorción de estos (oxihidr)óxidos es mayor cuando son amorfos o tienen poco grado de ordenación estructural, debido a su mayor superficie de contacto y a su mayor número de grupos hidroxilo reactivos (Wang & Mulligan, 2006a). Tanto el As(III) como el As(V) son fuertemente quimisorbidos por los (oxihidr)óxidos de Fe, formando uniones específicas, si bien la formación de complejos de esfera externa entre el As(III) y los compuestos amorfos también puede tener lugar (Goldberg & Johnston, 2001). La afinidad de estas fases por el As(V) es mayor a pH ácidos (4-7) y por el As(III) a pH básicos (7-10), con máximos de adsorción situados en torno a pH 4 y 7, respectivamente (Pierce & Moore, 1982; Dixit & Hering, 2003).

Los (oxihidr)óxidos de Fe también tienen la capacidad de oxidar el As(III) a As(V) (Lin & Puls, 2003), reduciendo la toxicidad y movilidad de este elemento (Wang & Mulligan, 2006a). Esta reacción de oxidación se puede catalizar en presencia de luz, peróxido de hidrógeno y ambientes alcalinos (DeVitre et al., 1991; Voegelin & Hug, 2003).

Los (oxihidr)óxidos de Al también son eficientes adsorbentes de arsénico. El As(V) forma complejos de esfera interna tanto con los compuestos cristalinos como con los amorfos, mientras que el As(III) forma complejos de esfera externa con los compuestos amorfos y de esfera interna y externa con los cristalinos, aunque con dominio de los primeros (Arai et al., 2001; Goldberg & Johnston, 2001). En general, la adsorción de As(V) disminuye con el pH a partir de valores situados en torno a 7. La adsorción del As(III) muestra un comportamiento parabólico, siendo mayor a valores de pH situados entre 6 y 9,5 (Wang & Mulligan, 2006a).

Los (oxihidr)óxidos de Mn aparecen generalmente en los suelos cargados negativamente y, consecuentemente, no presentan características adecuadas para la adsorción de arsénico. No obstante, éstos tienen la capacidad de oxidar el As(III) a As(V), lo cual puede modificar su superficie, originando nuevos sitios de adsorción para el As(V) (Oscarson et al., 1980; Nesbitt et al., 1998; Manning et al., 2002). Por otra parte, la capacidad de estos (oxihidr)óxidos para adsorber cationes puede originar cambios en su carga superficial que favorecen la adsorción de arsénico. La adsorción de As(V) por los (oxihidr)óxidos de Mn tiene lugar mediante la formación de complejos de esfera interna (Manning et al., 2002; Foster et al., 2003).

1.6.1.4.2. Efecto de la materia orgánica

La presencia de cargas negativas en la MO de los suelos a los valores de pH normales de los mismos da a lugar a la formación de complejos con cationes. El arsénico, en ambos estados de oxidación, puede ser fuertemente adsorbido a través de éstos, originándose complejos ternarios en los que el catión ejerce de puente entre el grupo funcional de la MO y la especie de arsénico (Redman et al., 2002). A través de este mecanismo la MO puede contribuir a la inmovilización del arsénico en los suelos. Sin embargo, la MO puede también incrementar la movilidad de este elemento. Por una parte, tanto el As(III) como el As(V) forman complejos solubles con la MO, especialmente el primero (Ko et al., 2004). La formación de estos complejos solubles puede conllevar la desorción del arsénico retenido en las fases sólidas del suelo (Wang & Mulligan, 2006b). Por otra parte, especialmente bajo condiciones ácidas o ligeramente ácidas, la MO se adsorbe en los (oxihidr)óxidos de los suelos, compitiendo, por lo tanto, con el arsénico por los lugares de adsorción (Xu et al., 1988; Grafe et al., 2001, 2002).

Igualmente, la MO puede catalizar las reacciones de oxidación y reducción de las especies de arsénico (Redman et al., 2002), ejerciendo también de este modo influencia en la movilidad de este elemento.

1.6.1.4.3. Efecto de los minerales de arcilla

La capacidad de los minerales de arcilla para retener arsénico es mucho menor que la que muestran los (oxihidr)óxidos de Fe y Al. La adsorción de arsénico por parte de estos minerales se produce fundamentalmente a través de los grupos aluminol que éstos presentan en sus bordes y fracturas (Wilson et al., 2010). En general, el As(V) es adsorbido en mayor medida que el As(III) (Lin & Puls, 2000).

1.6.1.4.4. Efecto de aniones competidores

El fosfato puede disminuir la adsorción tanto de As(V) como de As(III) en los suelos, si bien el primero se ve mucho más afectado (Jain & Loeppert, 2000). El fosfato tiene la misma carga y configuración tetraédrica que el arseniato, por lo que compite muy efectivamente con él por los sitios de adsorción. Esta competencia provoca un aumento en la movilidad del As al incorporar P al suelo.

El sulfato prácticamente no afecta a la adsorción de As(V), pero puede llegar a competir por ciertos sitios de adsorción con el As(III) a pH ácidos (Wilkie & Hering, 1996; Jain & Loeppert, 2000).

1.6.1.5. Toxicidad

Los compuestos arsenicales son muy tóxicos a niveles bajos, siendo los compuestos inorgánicos más tóxicos que los orgánicos (González-Muñoz et al., 2009). El gas arsina (AsH_3) es considerado el compuesto de arsénico más tóxico. Dentro de los estados de oxidación más habituales en los suelos, el As(III) es más tóxico que el As(V) (Gonzaga et al., 2006).

1.6.1.5.1. Toxicidad del As en humanos y animales

Los humanos y los animales están expuestos al As, siendo la ingesta de comida y agua con As las principales vías de entrada de este elemento al organismo.

La exposición a As puede causar intoxicaciones agudas o crónicas. La intoxicación aguda suele llevar asociados problemas gastrointestinales, cardiovasculares, dermatológicos, neurológicos y hematológicos (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007). La intoxicación crónica genera arsenicosis, enfermedad que tiene relación directa con varios tipos de cáncer (piel, pulmón, riñón y vejiga). También puede originar cambios en el color de la piel y causar ceguera.

La Organización Mundial de la Salud (OMS) considera que el consumo prolongado de agua potable con más de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de As puede provocar arsenicosis. El arsénico y los compuestos inorgánicos de arsénico son considerados por la Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer como carcinogénicos para humanos. En España la legislación (Real Decreto 140/2003) establece como nivel máximo de As en el agua potable un valor de $10 \mu\text{g L}^{-1}$.

1.6.1.5.2. Toxicidad del As en plantas

La concentración normal de As en las plantas de zonas no contaminadas se encuentra comprendida en el rango $0,02\text{-}7 \text{ mg kg}^{-1}$ (Alloway, 1995). A niveles superiores el As puede inducir fitotoxicidad en plantas no tolerantes. Ésta se refleja habitualmente con un descenso en la producción de biomasa, pudiendo en algunos casos provocar su muerte (Alloway, 1995).

1.6.1.6. Antecedentes

1.6.1.6.1. Estudios de suelos contaminados por As

La concentración de As en suelos afectados por actividades mineras puede variar ampliamente, habiéndose encontrado valores comprendidos entre los niveles normales de los suelos y el 4% (Anawar et al., 2006; Karczewska et al., 2007; Moreno-Jiménez et al., 2009). En la Tabla 1.3 se muestra el contenido total de As en varias zonas contaminadas por actividades mineras.

Tabla 1.3. Concentración de As en suelos de diferentes áreas contaminadas por actividades mineras.

Mina (Región – País)	As (mg kg ⁻¹)	Referencia
Mina Mónica (Madrid – España)	300-32.500	García-Salgado et al. (2012)
Mina Bustarviejo (Madrid – España)	26,3-3.003	Moreno-Jiménez et al. (2010)
Mina La Parrilla (Cáceres – España)	148-2.540	Anawar et al. (2006)
Mina Las Cogollas (Zamora – España)	42-4.530	Casado et al. (2007)
Minas de Morille, San Pedro de Rozados y Martinamor (Salamanca – España)	5,5-150	García-Sánchez et al. (2010)
Minas Nova Lima, Santa Bárbara y Ouro Preto (Región Minas Gerais – Brasil)	50-1.000	Matschullat et al. (2007)
Mina Lianhuashan (escombrera) (Guangdong – China)	152-19.500	Liu et al. (2010)
Mina Lianhuashan (suelos) (Guangdong – China)	3,5-935	Liu et al. (2010)
Mina Canchaque (Piura – Perú)	143-7.670	Bech et al. (1997)
Mina Zloty Stok (Baja Silesia – Polonia)	860-5.354	Antosiewicz et al. (2008)
Minas Zloty Stok, Czarnow y Zeleznik (Baja Silesia – Polonia)	4.210-40.600	Karczewska et al. (2007)
Mina Giftkies (Distrito de Jáchymov – República Checa)	64-3.697	Drahota et al. (2012)

A pesar de las elevadas concentraciones totales de As que se pueden llegar a alcanzar en estos suelos, la fracción soluble de este elemento presenta habitualmente valores relativamente bajos, generalmente inferiores al 2% del contenido total (Camm et al., 2004; Anawar et al., 2006; Ongley et al., 2007; Pfeider et al., 2007). Los estudios realizados en estas áreas en relación con la distribución horizontal y vertical del As indican que su dispersión es relativamente reducida. El As se acumula preferentemente en el entorno cercano a los focos de contaminación, no extendiéndose, en general, a distancias superiores a 500 m de éstos (García-Sánchez & Álvarez-Ayuso 2003; Pfeider et al., 2007). Igualmente, el As queda retenido principalmente en las capas superiores del suelo, disminuyendo su concentración con la profundidad, de tal manera que las capas más profundas del suelo presentan solo una ligera contaminación o no están contaminadas (Ongley et al., 2007; García-Sánchez et al., 2010; Drahota et al., 2012).

1.6.1.6.2. Estudios de plantas para la fitorremediación de suelos contaminados por As

Entre la vegetación nativa de áreas con elevado contenido en As, como son las zonas mineras, se han identificado diversas plantas con las características adecuadas para ser empleadas en estrategias de fitorremediación de suelos contaminados con As, ya sean de fitoextracción, ya sean de fitoestabilización.

La mayoría de las plantas detectadas con capacidad de hiperacumular As en sus tejidos cosechables son helechos. Entre éstos se encuentran las especies *Pteris vittata* L. (Ma et al., 2001), *Pityrogramma calomelanos* L. (Francesconi et al., 2002) y otras muchas especies del género *Pteris*. La primera de estas especies llega a acumular en sus frondas hasta el 2,3% de As. También son hiperacumuladoras de As las especies *Agrostis tenuis* L. y *Agrostis stolonifera* L. (Benson et al., 1981), que llegan a acumular más del 1% de As en sus tejidos aéreos. Otras plantas como *Paspalum racemosum* Lam. (Bech et al., 1997) y *Corrigiola telephiifolia* Pourr. (García-Salgado et al., 2012) también muestran caracteres de plantas hiperacumuladoras. En cualquier caso, la fitoextracción de As por parte de estas plantas hiperacumuladoras es una técnica de gran requerimiento temporal en lugares con alta contaminación de As. Por otra parte, el uso de los helechos con este fin estaría básicamente limitado a ambientes húmedos y sombríos.

Dadas las limitaciones de las estrategias de fitoextracción, las técnicas de fitoestabilización se presentan como una importante alternativa para el tratamiento de áreas mineras contaminadas con As. Se han identificado algunas plantas con características adecuadas para ser usadas en estrategias de fitoestabilización, como son las especies *Bidens humilis* Kunth (Bech et al., 2002), *Atriplex canescens* (Pursh) Nutt. (Rosario et al., 2007), *Stachys sylvatica* L. (Antosiewicz et al., 2008), *Eucalyptus cladocalyx* F. Muell. (King et al., 2008) y *Rubus ulmifolius* Schott. (Marques et al., 2009). Estas plantas retienen el As a nivel de la raíz, mostrando una reducida translocación a las partes aéreas. Otras plantas capaces de tolerar altos niveles de As en el suelo sin transferirlo a sus partes cosechables son las especies *Silene vulgaris* (Moench) Garcke (Paliouris & Hutchinson, 1991), *Agrostis castellana* (Boiss. & Reut.) (De Koe & Jaques, 1993), *Holcus lanatus* L. (Meharg et al., 1993), *Calluna vulgaris* (L.) Hull y *Ulex europaeus* L. (Lottemoser et al., 2011).

1.6.1.6.3. Estudios de recuperación de suelos contaminados por As mediante el uso de enmendantes

Son muy diversos los agentes enmendantes que han sido evaluados para el tratamiento de suelos contaminados con As. Éstos incluyen materiales fosfatados como rocas fosfatadas, hidroxapatito y fertilizantes fosfatados (Boisson et al., 1999a, 1999b; Cao & Ma, 2004; Fayiga & Ma, 2006), (oxihidr)óxidos de Fe y Al (García-Sánchez et al., 2002; Hartley & Lepp, 2008) y precursores de los primeros como sulfato ferroso y sulfato férrico (Hartley et al., 2004; Gemeinhardt et al., 2006; Hartley & Lepp, 2008), materiales orgánicos, incluyendo compost de residuos vegetales, biosólidos compostados y compost de residuos sólidos urbanos (Cao & Ma, 2004; Hartley et al., 2009; Farrell & Jones, 2010), productos

alcalinizadores como cal y carbonato cálcico (Hartley et al., 2004; Hartley & Lepp, 2008; Lee et al., 2011), arcillas (García-Sánchez et al., 2002; González-Nuñez et al., 2012) y subproductos industriales como beringita, lodos rojos de bauxita, espumas de azucarera y cenizas volantes (Boisson et al., 1999a; Lombi et al., 2004; Mench et al., 2006; Lee et al., 2011; González-Nuñez et al., 2012).

La eficacia mostrada por estos materiales es dispar, variando desde el hidroxiapatito, que aumenta de forma importante la movilidad del As, hasta los (oxihidr)óxidos de Fe y Al, sus precursores y los subproductos industriales que contienen a éstos, que logran inmovilizar en gran medida el contenido soluble de este elemento en los suelos contaminados.

1.6.2. ANTIMONIO

1.6.2.1. Características generales

El antimonio es un elemento perteneciente al grupo 15 (V-A) de la tabla periódica, con número atómico 51 y peso atómico $121,75 \text{ g mol}^{-1}$. Es un metaloide de aspecto plateado, brillante y frágil, que muestra una conductividad pobre tanto de la electricidad como del calor. Es raro encontrarlo solo, lo cual se debe a su carácter calcófilo que hace que presente gran afinidad por el azufre.

El Sb puede existir en diversos estados de oxidación: (-III), (0), (III) y (V), pero en muestras biológicas y ambientales aparece generalmente como Sb(III) y Sb(V) (Filella et al., 2002). El Sb(V) y el Sb(III) se hidrolizan fácilmente formando las especies Sb(OH)_6^- y Sb(OH)_3 , respectivamente. En medios oxidantes predomina el Sb(OH)_6^- a pH superior a 2,5, y en medios reductores la especie predominante es el Sb(OH)_3 . En la Figura 1.5 se muestra el diagrama pe-pH del Sb para el sistema Sb-O-H.

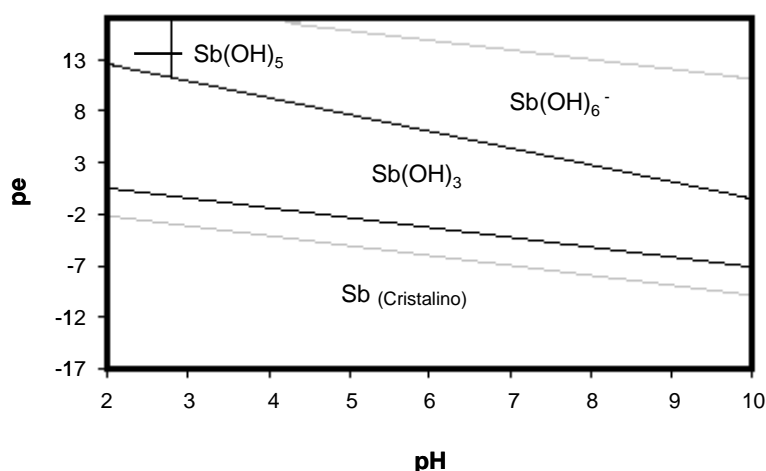


Figura 1.5. Diagrama pe-pH para el sistema Sb-O-H.
(Extraído de Wilson et al., 2010).

1.6.2.2. Antimonio en el ambiente

El antimonio está presente en casi todos los ambientes (Shtangeeva et al., 2011). Su concentración media en la corteza terrestre es de $0,3 \text{ mg kg}^{-1}$ (Wedepohl, 1995), ocupando el puesto 62 en abundancia.

El Sb está presente en más de 100 minerales, principalmente en sulfuros, óxidos y sulfuros complejos, mayoritariamente con Cu, Pb y Ag. Los minerales más comunes son estibina (Sb_2S_3), kermesita ($\text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}$), valentinita ($\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$), senarmontita ($\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$), cervantita ($\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$), pirargirita (Ag_3SbS_3), tetraedrita ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) y bournonita (PbCuSbS_3), siendo el más importante la estibina. El Sb suele aparecer asociado a esfalerita, pirita o galena, y en menor medida también se encuentra en depósitos de Hg.

1.6.2.3. Fuentes

La presencia de antimonio en los suelos puede ser debida tanto a fuentes naturales como a fuentes antropogénicas, habiendo adquirido estas últimas una gran importancia en las últimas décadas.

1.6.2.3.1. Fuentes naturales

La meteorización de la roca madre es la principal fuente natural de Sb en el suelo. No obstante, existen otras fuentes naturales de Sb, como son las erupciones volcánicas, los aerosoles marinos y los incendios forestales (Sundar & Chakravarty, 2010).

La concentración de Sb en las rocas varía ligeramente en función del tipo de roca. Las rocas ígneas presentan concentraciones de Sb comprendidas en el rango $0,1\text{-}2 \text{ mg kg}^{-1}$, siendo las rocas ácidas las que presentan los niveles más elevados. Las rocas sedimentarias presentan concentraciones medias algo superiores, y más variables entre los distintos tipos de rocas. De ellas, las areniscas son las que presentan los valores más bajos ($0,05 \text{ mg kg}^{-1}$), mientras que las arcillosas pueden alcanzar concentraciones de hasta 4 mg kg^{-1} .

1.6.2.3.2. Fuentes antropogénicas

Las principales fuentes antropogénicas de Sb son la minería, la industria, el tráfico rodado, la incineración de residuos y las prácticas de tiro. De ellas, la minería es considerada una de las prioritarias a nivel global.

Minería. Tanto la propia explotación del Sb como la de otros elementos a los que el Sb suele estar asociado generan residuos que contienen Sb. El nivel de Sb en ellos depende de las características del yacimiento y de las técnicas extractivas empleadas. En general, estos residuos no han sido gestionados de forma adecuada, favoreciendo la dispersión de este elemento al entorno circundante. Los residuos que contienen estibina lixivian fácilmente Sb (Wilson et al., 2004), habiéndose encontrado que la disolución de este mineral produce hasta 55 mg L^{-1} de Sb (Ashley et al., 2003). La secuencia de oxidación de la estibina es la siguiente: estibina \rightarrow kermesita \rightarrow senarmontita/valentinita \rightarrow cervantita \rightarrow minerales del grupo de la

romeita ($\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$). Estas fases juegan un papel importante en la movilidad del Sb, limitando su solubilidad (Roper et al., 2012).

Industria. Diversas industrias pueden ser foco de contaminación por Sb a través de emisiones atmosféricas, efluentes líquidos o deposición de residuos sólidos. Las principales industrias emisoras de Sb son la industria metalúrgica (principalmente la propia de Sb y la de Cu, Pb y Zn), las refinerías de petróleo, las centrales térmicas de combustibles fósiles y las industrias que emplean Sb para la fabricación de sus productos. Estas industrias y los procesos en los que utilizan Sb son la industria electrónica (para la fabricación de diodos), la industria cerámica y del vidrio (para producir esmaltes cerámicos y decolorantes de vidrio), la industria química (para fabricar abrasivos, lacas y pigmentos), la industria plástica (para catalizar la producción de tereftalato de polietileno y producir materiales ignífugos) y la industria textil (para la obtención de tejidos ignífugos) (Shotyk et al., 2005; Sundar & Chakraverty, 2010; Anderson, 2012).

Tráfico rodado. Los suelos próximos a vías de circulación suelen estar medianamente impactados por el Sb proveniente de las pastillas de freno, el utilizado en el vulcanizado de neumáticos y el procedente de los combustibles.

Incineración de residuos. Los residuos urbanos pueden tener concentraciones importantes de Sb debido a los distintos usos de éste (pigmentos en pinturas, aditivo en vidrio y productos de cerámica, ignífugo y uso en la producción de plásticos). La incineración de estos residuos puede suponer la incorporación de Sb a los suelos vía deposición atmosférica.

Prácticas de tiro. La munición utilizada en los campos de tiro está fabricada con aleaciones de Pb-Sb. La meteorización y transformación de estas balas conducen a un aumento de la concentración del Sb en estos suelos (Shtangeeva et al., 2011).

1.6.2.4. Dinámica del antimonio en el suelo

El Sb está presente en los suelos en concentraciones relativamente bajas. Los valores normales están incluidos en el rango $0,2\text{-}10 \text{ mg kg}^{-1}$ (Alloway, 1995), con valores medios inferiores a 1 mg kg^{-1} (Adriano, 1986).

El Sb en los suelos forma tanto compuestos orgánicos como inorgánicos, predominando las especies inorgánicas de Sb(V) y Sb(III). En condiciones oxidantes predomina el Sb(V) y en condiciones reductoras el Sb(III). No obstante, el Sb(V) está presente en los suelos en un amplio rango de condiciones redox (Mitsunobu et al., 2005, 2006). En la solución del suelo las especies $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ y $\text{Sb}(\text{OH})_3$ son las dominantes.

En general, el Sb se considera poco móvil en los suelos (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007). Su contenido soluble normalmente muestra valores inferiores al 1% del contenido total (Baroni et al., 2000; Flynn et al., 2003; He, 2007), indicando que el Sb en los suelos se encuentra geoquímicamente bastante inmóvil. La movilidad del Sb en el suelo depende de determinadas propiedades del mismo, principalmente del pH y del potencial redox, y de procesos de adsorción-desorción y de oxidación-reducción que se producen con diferentes

constituyentes del suelo. De igual modo, su movilidad puede verse afectada por otros elementos existentes en el suelo que compitan con él por los lugares de adsorción.

1.6.2.4.1. Efecto de los (oxihidr)óxidos de Fe, Al y Mn

Los (oxihidr)óxidos de Fe, Al y Mn son considerados los principales responsables de la retención del Sb en los suelos. Estas fases muestran una gran afinidad por el Sb(III), aumentando su capacidad de retención en el orden en el que se han citado (Thanabalasingam & Pickering, 1990). El Sb(V) también se adsorbe fuertemente a los (oxihidr)óxidos de Fe, Al y Mn (Scheinost et al., 2006; Ackermann et al., 2009; Biver et al., 2011; Rakshit et al., 2011; Wang et al., 2012). No obstante, el Sb(III) se une a ellos en un rango de pH más amplio que el Sb(V), cuya adsorción disminuye de forma importante a valores de pH neutros o alcalinos (Leuz et al., 2006a; Rakshit et al., 2011). La adsorción del Sb(III) y del Sb(V) en los (oxihidr)óxidos de Fe y Al tiene lugar a través de la formación de complejos de esfera interna (Leuz et al., 2006a; Scheinost et al., 2006; Ackermann et al., 2009; Mitsunobu et al., 2010; Rakshit et al., 2011; Ilgen & Trainor, 2012).

Tanto los (oxihidr)óxidos de Fe como los de Mn pueden catalizar la oxidación de Sb(III) a Sb(V) (Belzile et al., 2001; Leuz et al., 2006b; Wang et al., 2012). Este proceso de oxidación transcurre de forma rápida, tanto más cuanto menor es el grado de ordenación estructural de los (oxihidr)óxidos implicados. Dicha oxidación tiene lugar en un amplio rango de pH, si bien su velocidad se ve ralentizada a valores de pH moderadamente ácidos (Belzile et al., 2001). El predominio del Sb(V) en los suelos es atribuido a este proceso de oxidación. Dicho proceso puede conducir a la movilización de este elemento en suelos alcalinos, dada la menor afinidad del Sb(V) por los (oxihidr)óxidos de los suelos en esas condiciones de pH (Wilson et al., 2010).

1.6.2.4.2. Efecto de la materia orgánica

La materia orgánica también controla la movilidad del antimonio en los suelos. Ésta actúa como un importante sumidero de este elemento, especialmente en el caso del Sb(III) (Buschmann & Sigg, 2004; Steely et al., 2007; Van Vleek et al., 2011; Sh et al., 2012), sugiriéndose que la unión se produce a través de los grupos carboxilo y fenólico (Sh et al., 2012). En cualquier caso, la adsorción de antimonio por parte de la MO disminuye de forma importante con el incremento de pH a partir de valores de pH moderadamente ácidos (Pilarski et al., 1995; Buschmann & Sigg, 2004; Tighe et al., 2005; Klitzke & Lang, 2009).

Los ácidos húmicos también pueden catalizar la oxidación de Sb(III) a Sb(V) (Buschmann et al., 2005; Steely et al., 2007; Ceriotti & Amarasiriwardena, 2009; Sh et al., 2012). En algunos casos este proceso de oxidación ha mostrado ser relativamente rápido (Buschmann et al., 2005; Ceriotti & Amarasiriwardena, 2009). Por lo tanto, los ácidos húmicos también pueden jugar un papel importante en el predominio del Sb(V) en los suelos, y en las implicaciones que esto supone en la movilidad de este elemento.

1.6.2.4.3. Efecto de los minerales de arcilla

Diferentes minerales de arcilla han mostrado adsorber antimonio (Xi et al., 2010, 2011; Biver et al., 2011). No obstante, su capacidad para retener este elemento es mucho menor que la que manifiestan los (oxihidr)óxidos de Fe, Al y Mn y los ácidos húmicos. La adsorción de antimonio por parte de estos minerales se produce fundamentalmente a través de las cargas variables que éstos presentan en sus bordes y fracturas (Wilson et al., 2010).

1.6.2.4.4. Efecto de aniones competidores

El fosfato puede competir con el antimonio por los sitios de adsorción, pudiendo llegar a movilizar parcialmente el antimonio previamente adsorbido en los (oxihidr)óxidos de Fe, Al y Mn y en los minerales de arcilla, siendo los (oxihidr)óxidos de Mn los menos afectados (Biver et al., 2011; Wang et al., 2012). El bicarbonato muestra menor influencia que el fosfato, pero también es capaz de movilizar parcialmente el antimonio previamente adsorbido en los (oxihidr)óxidos de Fe y Al. El sulfato solo afecta a la adsorción de antimonio en los (oxihidr)óxidos de Al, pero en mucha menor medida que el fosfato y el bicarbonato (Biver et al., 2011). En general, el Sb(III) es menos movilizable que el Sb(V) (Wilson et al., 2010).

1.6.2.5. Toxicidad

El antimonio es un elemento considerado no esencial para los seres vivos, exhibiendo un alto grado de toxicidad. Ésta depende de su especiación. Las especies orgánicas son menos tóxicas que las inorgánicas, y dentro de estas últimas el Sb(III) es más tóxico que el Sb(V) (Wilson et al., 2010).

1.6.2.5.1. Toxicidad del Sb en humanos y animales

Las principales vías de entrada del antimonio en animales y humanos son la ingesta de agua y comida y la inhalación de aire y/o partículas.

La exposición a Sb puede causar intoxicaciones agudas o crónicas. Los síntomas por intoxicación aguda son irritación de boca, nariz, estómago e intestinos y respiración lenta y superficial. Los síntomas de intoxicación crónica son sequedad de garganta, náuseas, cefalea, insomnio, pérdida de apetito y mareos (Nordberg, 1998). Además, puede ocasionar problemas de carcinogénesis, cardiopatías y nefropatías (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007). El trióxido de antimonio ha sido clasificado por la Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer como posible cancerígeno para el hombre.

La UE establece una concentración máxima admisible de Sb en el agua potable de 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Directiva 98/83/CE; Real Decreto 140/2003).

1.6.2.5.2. Toxicidad del Sb en plantas

El antimonio no es esencial para las plantas, sin embargo, éstas pueden absorberlo si está presente de manera soluble en el suelo (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007). Los valores normales de Sb en plantas varían en el rango 0,0001-0,2 mg kg^{-1} . Niveles superiores de Sb (1-

2 mg kg⁻¹) pueden causar en plantas no tolerantes una disminución de un 10% en su producción (Alloway, 1995).

Se han identificado plantas que pueden acumular cantidades extremadamente altas de Sb en sus tejidos (> 1.000 mg kg⁻¹) sin mostrar signos de toxicidad (Baroni et al., 2000; Murciego et al., 2007; Okkenhaug et al., 2011). Generalmente, estas plantas son nativas de áreas mineras, las cuales están adaptadas a vivir en ambientes muy contaminados. La concentración de Sb en sus tejidos suele ser dependiente de la concentración soluble de Sb en el suelo (Tschan et al., 2009).

1.6.2.6. Antecedentes

1.6.2.6.1. Estudios de suelos contaminados por Sb

La concentración de Sb en suelos afectados por actividades mineras presenta valores medios que oscilan en el rango 225-2.243 mg kg⁻¹, habiéndose llegado a encontrar concentraciones de Sb superiores a 15.100 mg kg⁻¹ (Baroni et al., 2000; Murciego et al., 2007). En la Tabla 1.4 se muestra el contenido total de Sb encontrado en diferentes áreas afectadas por actividades mineras.

Tabla 1.4. Concentración de Sb en suelos de diferentes áreas contaminadas por actividades mineras.

Mina (Región – País)	Sb (mg kg ⁻¹)	Referencia
Minas San Antonio, María Rosa y Pilar (Extremadura – España)	14,3-15.100	Murciego et al. (2007)
Sierra Minera de La Unión (Murcia – España)	5-40	Pérez-Sirvent et al. (2011)
Mina Espinosa (Gerona – España)	8,1-2.904	Bech et al. (2012a)
Mina São Domingos (Beja – Portugal)	203-2.513	Anawar et al. (2011)
Mina Tafone (Toscana – Italia)	24,7-15.112	Baroni et al. (2000)
Mina Glendinning (Southern Uplands – Reino Unido)	10-1.200	Gál et al. (2007)
Minas Devon Great Consols y Wheal Betsy, Trevinnick y Stone Edge (Devon, Cornwall y Derbyshire – Reino Unido)	11,9-673	Flynn et al. (2003)
Mina Glendinning (Southern Uplands – Reino Unido)	14,6-710	Flynn et al. (2003)
Mina Nordpfälzer Bergland (Rheinland-Pfalz – Alemania)	7-486	Hammel et al. (2000)
Mina Přebram (Región de Bohemia Central – República Checa)	3,1-2.058	Ettler et al. (2010)
Mina Xikuangshan (Hunan – China)	527-11.798	Okkenhaug et al. (2011)
Mina Xikuangshan (Hunan – China)	100-5.045	He (2007)

Pese a las elevadas concentraciones totales de Sb que se pueden llegar a alcanzar en estos suelos, la fracción soluble de este elemento muestra valores relativamente bajos, generalmente inferiores al 1% del contenido total (Baroni et al., 2000; Flynn et al., 2003; He, 2007). No obstante, en algunas áreas, la fracción soluble de Sb supera el 1%, e incluso llega a alcanzar niveles superiores al 10% (Okkenhaug et al., 2011).

Por otra parte, los escasos estudios realizados respecto a la variación del contenido de Sb a lo largo del perfil del suelo han puesto de manifiesto que en los suelos forestales el Sb se retiene principalmente en las capas superiores del suelo correspondientes a los horizontes orgánicos (Ettler et al., 2010).

1.6.2.6.2. Estudios de plantas para la fitorremediación de suelos contaminados por Sb

Entre la vegetación nativa de áreas mineras con elevado contenido en Sb se han identificado plantas con diferentes mecanismos de tolerancia frente a este elemento, diferenciándose plantas con características acumuladoras y plantas que muestran un comportamiento excluyente.

Entre las plantas que concentran cantidades importantes de Sb en sus tejidos aéreos se incluyen fundamentalmente las especies *Boehmeria nivea* (L.) Gaudich, *Achillea ageratum* L., *Silene vulgaris* (Moench) Garcke y *Dittrichia viscosa* (L.), alcanzando concentraciones de Sb de hasta 4.029, 1.367, 1.164 y 1.136 mg kg⁻¹, respectivamente (Baroni et al., 2000; Murciego et al., 2007; Okkenhaug et al., 2011). Por el contrario, la especie *Agrostis capillaris* L. puede crecer en ambientes degradados con altas concentraciones de Sb sin acumular grandes cantidades de este elemento en sus partes aéreas (Bech et al., 2012a). Otras plantas que toleran vivir en ambientes contaminados por Sb gracias a una estrategia de exclusión son las especies *Erica australis* L., *Corrigiola telephiipholia* Pourr., *Erica andevalensis* Cabezudo & J. Rivera y *Cytisus striatus* (Hill) Rothm. (Murciego et al., 2007; Anawar et al., 2011). Algunas de estas especies podrían ser interesantes para su uso en técnicas de fitoestabilización.

1.6.2.6.3. Estudios de recuperación de suelos contaminados por Sb mediante el uso de enmendantes

Los estudios realizados sobre el uso de materiales enmendantes para el tratamiento de suelos contaminados por Sb son relativamente escasos, puesto que el interés por este elemento tóxico es reciente. Aun así, esta técnica de inmovilización in situ se ha evaluado en suelos afectados por diferentes fuentes de contaminación, tales como prácticas de tiro, actividades industriales y actividades mineras. Los materiales evaluados como agentes enmendantes incluyen materiales fosfatados, humato de sodio, compost de residuos vegetales, residuos de madera, lodos de desferrización, hidróxido cálcico y cemento Portland (Spuller et al., 2007; Kilgour et al., 2008; Conesa et al., 2010; Clemente et al., 2010; Munksgaard & Lottermoser, 2010; Griggs et al., 2011; Hale et al., 2012). De ellos, solo los lodos de desferrización, el hidróxido cálcico y el cemento Portland han mostrado su eficacia para reducir la movilidad del Sb en suelos contaminados por prácticas de tiro o actividades industriales. Sin embargo, ninguno de los materiales estudiados (materiales fosfatados y residuos de madera) para inmovilizar el Sb en suelos contaminados por actividades mineras se ha mostrado efectivo para tal fin.

1.6.3. PLOMO

1.6.3.1. Características generales

El plomo es un elemento perteneciente al grupo 14 (IV-A) de la tabla periódica, con número atómico 82 y peso atómico de $207,19 \text{ g mol}^{-1}$. Es un metal blanco azulado, denso ($11,35 \text{ g cm}^{-3}$), brillante, maleable y dúctil. Es muy resistente a la corrosión y un conductor pobre de la electricidad (Alloway, 1995). Debido a su carácter calcófilico, el plomo suele aparecer asociado a sulfuros.

El plomo presenta dos estados de oxidación, Pb(II) y Pb(IV), aunque en el medio ambiente aparece principalmente como Pb(II) (Adriano, 1986). El catión Pb^{2+} es bastante estable en medio acuoso. Cuando aumenta el pH se hidroliza fácilmente, predominando entre pH 6 y 10 la especie PbOH^+ , mientras que a valores de pH superiores la especie acuosa dominante es el anión plumbito, HPbO_2^- (Adriano, 1986). En la Figura 1.6 se muestra el diagrama Eh-pH del Pb para el sistema Pb-O-H.

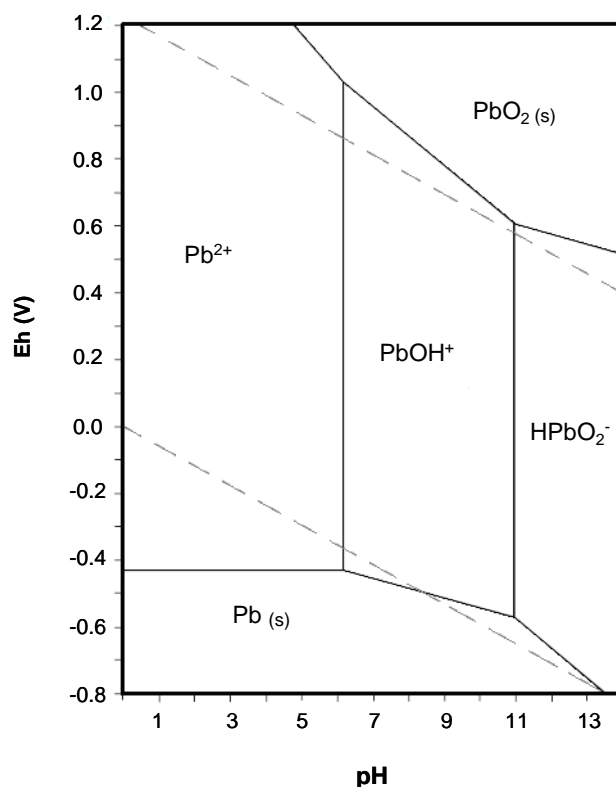


Figura 1.6. Diagrama Eh-pH para el sistema Pb-O-H. (Extraído de Takeno, 2005).

1.6.3.2. Plomo en el ambiente

El Pb es un elemento ampliamente distribuido en el ambiente. Su concentración media en la corteza terrestre es de 16 m kg^{-1} (Alloway, 1995) ocupando el puesto 34 en abundancia (Wedepohl, 1995).

El Pb aparece como constituyente en más de 200 minerales, aunque pocos son comunes e importantes económicamente. El principal es la galena (PbS), otros comunes son la

cerusita (PbCO_3), la anglesita (PbSO_4) y la crocoíta (PbCrO_4) (Adriano, 1986). El Pb suele también aparecer en depósitos de otros elementos, tales como Zn y Cd.

El Pb^{2+} puede realizar sustituciones isomórficas del K^+ en las redes de los silicatos, dada la similitud de los radios iónicos de ambos cationes. Igualmente, el Pb^{2+} puede remplazar al Ca^{2+} en carbonatos y apatitos (Alloway, 1995; Echeverría et al., 1998). Además de sustituir al K^+ y al Ca^{2+} , también puede remplazar a otros cationes como Sr^{2+} , Ba^{2+} y Na^+ (Adriano, 1986).

1.6.3.3. Fuentes

El origen del Pb en los suelos puede ser natural o derivado de actividades humanas, aunque son las fuentes antropogénicas las que han originado un importante aumento en su concentración, siendo el transporte atmosférico la principal vía de difusión del mismo.

1.6.3.3.1. Fuentes naturales

El plomo aparece naturalmente en los suelos por meteorización de la roca madre. El contenido de Pb varía bastante de unas rocas a otras, pero, por lo general, sus concentraciones son bajas y aumentan en proporción al contenido de Si en las mismas. Las rocas sedimentarias son las que presentan mayor concentración de Pb ($3\text{-}40 \text{ mg kg}^{-1}$), correspondiendo los valores más elevados ($14\text{-}40 \text{ mg kg}^{-1}$) a las rocas de tipo arcilloso. En general, las rocas ígneas muestran concentraciones más bajas de Pb ($0,1\text{-}25 \text{ mg kg}^{-1}$), siendo las rocas ácidas las que alcanzan los valores mayores ($10\text{-}25 \text{ mg kg}^{-1}$) dentro de este grupo.

1.6.3.3.2. Fuentes antropogénicas

Las principales actividades humanas que son fuente de Pb en los suelos son la minería, la industria, el tráfico rodado, los procesos de eliminación de residuos y las prácticas agrícolas.

Minería. La explotación del Pb y la de otros elementos a los que éste suele aparecer asociado (Ag, Sb, Zn y Cd) origina residuos con alto contenido en Pb. Generalmente, estos residuos no han sido gestionados de forma adecuada, favoreciendo su dispersión y, con ello, la contaminación por Pb del área circundante. Así, la intensa minería de Pb desarrollada a largo del siglo XIX ha sido causa de la infertilidad de áreas agrícolas que se han visto afectadas por esta actividad (Alloway, 1995). La galena es el principal mineral de Pb objeto de explotación. Su oxidación conduce a la formación de anglesita, mientras que en condiciones alcalinas tiene lugar la formación de cerusita. La relativa baja solubilidad de estos minerales limita en cierta medida la movilidad del Pb en estas áreas.

Industria. Existen diversas industrias que son fuente de Pb a través de emisiones atmosféricas, efluentes líquidos o deposición de residuos sólidos. Destacan la industria metalúrgica, las refinерías y centrales térmicas, las plantas de fabricación y reciclado de baterías de Pb, la industria cerámica y del vidrio y la industria de pinturas y pigmentos.

Tráfico rodado. Los suelos próximos a las vías de circulación presentan niveles altos de Pb. Su presencia es debida al uso de gasolinas con Pb de manera generalizada hasta la década de los 90. Actualmente no se emplean, salvo en países en desarrollo.

Procesos de eliminación de residuos. Los residuos urbanos pueden contener Pb debido a los distintos usos de éste (pinturas, pigmentos y productos cerámicos). La incineración de estos residuos puede suponer la incorporación de Pb a los suelos vía deposición atmosférica. Por otra parte, el depósito en vertederos de productos que contienen Pb puede ser igualmente una importante fuente de contaminación a través de procesos de lixiviación. Así, en vertederos de residuos peligrosos se han encontrado niveles de Pb superiores al 14% (Pichtel et al., 2000).

Prácticas agrícolas. La aplicación de compost de residuos sólidos urbanos y de lodos de depuradora como enmiendas en agricultura puede aportar Pb al suelo (Baveye et al., 1999). Su presencia en ellos puede derivarse del uso de este elemento en productos tales como tintes y pinturas y de su presencia en cañerías. También el pasado uso de hidrógeno arseniato de plomo (PbHAsO₄) como insecticida para cultivos arbóreos ha supuesto la incorporación de este elemento al suelo.

1.6.3.4. Dinámica del plomo en el suelo

Los suelos sin contaminar presentan concentraciones de Pb inferiores a 20 mg kg⁻¹. Esta circunstancia solo ocurre en áreas remotas. Por lo general, los suelos presentan una baja contaminación por Pb que ha producido un enriquecimiento de los mismos en este elemento, aumentando su concentración hasta valores que están normalmente comprendidos en el rango 30-100 mg kg⁻¹ (Alloway, 1995).

El Pb es uno de los elementos tóxicos menos móviles en el suelo. Los procesos que determinan su movilidad dependen de las características del suelo, principalmente del pH, y de procesos de precipitación-disolución y de adsorción-desorción que se producen con los diferentes constituyentes del suelo (materia orgánica, arcillas, (oxihidr)óxidos de Fe, Al y Mn, carbonatos y fosfatos).

1.6.3.4.1. Efecto de los (oxihidr)óxidos de Fe, Al y Mn

Los (oxihidr)óxidos de Fe, Al y Mn juegan un papel importante en la inmovilización del Pb en el suelo, sobre todo cuando presentan poco grado de ordenación estructural. La afinidad de los (oxihidr)óxidos de Mn por el Pb es mayor que la de los (oxihidr)óxidos de Fe y Al (Hettiarachchi & Pierzynski, 2004). Así, los (oxihidr)óxidos de Mn muestran una capacidad para adsorber el Pb 40 veces mayor que la de los (oxihidr)óxidos de Fe (McKenzie, 1980). Los (oxihidr)óxidos de Mn presentan carga negativa a los valores normales de pH en los suelos, lo que los convierte en potentes adsorbentes de elementos presentes en forma catiónica. No obstante, los diferentes (oxihidr)óxidos forman con el Pb uniones fuertes a través de complejos de esfera interna (Chisholm-Brause et al., 1989, 1990; Matocha et al., 2001; Scheinost et al., 2001).

1.6.3.4.2. Efecto de la materia orgánica

La afinidad del Pb por la materia orgánica es muy alta, siendo también uno de los principales constituyentes del suelo responsable de su retención (Lee et al., 1998). La unión se produce fundamentalmente a través de los grupos carboxilo y fenólico existentes en la misma (Manceau et al., 1996; Giannakopoulos et al., 2005; Iskrenova-Tchoukova et al., 2010; Lin et al., 2012). No obstante, la MO también puede aumentar la movilidad del Pb por formación de complejos orgánicos solubles con este elemento (Jordan et al., 1997; Sauvé et al., 1998). Este efecto se manifiesta y aumenta con el incremento de pH a partir de valores de pH próximos a la neutralidad (Sauvé et al., 1998). Dada la fuerte unión del Pb con la MO, este elemento, en general, se retiene en las capas superiores del suelo ricas en materia orgánica. Así, normalmente, en los suelos orgánicos se retiene más Pb que en los suelos minerales (Reaves & Berrow, 1984).

1.6.3.4.3. Efecto de los minerales de arcilla

Tanto las arcillas de tipo 2:1 como las de tipo 1:1 adsorben el Pb en los suelos, aunque la capacidad de adsorción de las arcillas de tipo 2:1 es bastante mayor debido al mayor número de sustituciones isomórficas que presentan (Kabata-Pendias, 2011). No obstante, ambos tipos de arcillas retienen el Pb a través de la formación tanto de complejos de esfera externa como de esfera interna, variando su contribución en función del pH y/o de la fuerza iónica del medio (Strawn & Sparks, 1999; Gräfe et al., 2007).

1.6.3.4.4. Efectos de otros componentes del suelo

Otros componentes del suelo como fosfatos y carbonatos son también determinantes en la movilidad del Pb. En suelos no calcáreos la solubilidad del Pb viene determinada por la formación de diferentes hidróxidos y fosfatos de Pb, tales como $Pb(OH)_2$, $Pb_3(PO_4)_2$, $Pb_4O(PO_4)_2$ y $Pb_5(PO_4)_3OH$. La precipitación y el predominio de unas u otras especies dependen del pH y del contenido de fosfato (Bradl, 2004). En suelos calcáreos la solubilidad del Pb viene determinada por la formación de $PbCO_3$ (Bradl, 2004). En general, la formación de hidróxidos, fosfatos y carbonatos está favorecida a pH altos (McBride, 1994; Kabata-Pendias, 2011).

1.6.3.5. Toxicidad

El plomo no es ni esencial ni beneficioso para los seres vivos. Se le considera un elemento extremadamente tóxico para los mamíferos, pudiendo generar efectos muy adversos en concentraciones pequeñas.

1.6.3.5.1. Toxicidad del Pb en humanos y animales

La principal vía de entrada del Pb suele ser la respiratoria, aunque la ingestión de alimentos y agua, e incluso de suelo contaminado por animales y niños, también es importante.

La intoxicación por plomo se denomina saturnismo. Los efectos que dicha intoxicación causa en humanos son muy diversos (Nordberg, 1998):

- a) *Efectos neurológicos.* El sistema nervioso es el destino más sensible. En niños se han descrito deficiencias neurológicas y disminución de la agudeza auditiva. En adultos se presentan cambios de conducta, fatiga, irritabilidad, cefalea y problemas de concentración. También se han observado lesiones del sistema nervioso periférico, principalmente motrices, con parálisis en casos crónicos.
- b) *Efectos hematológicos.* El plomo puede dar lugar a 2 tipos de anemia. La intoxicación aguda con niveles elevados de Pb se asocia a la anemia hemolítica, mientras que la intoxicación crónica induce anemia por reducción de la supervivencia de los eritrocitos.
- c) *Efectos endocrinos.* El Pb inhibe el crecimiento y desarrollo de huesos y dientes.
- d) *Efectos renales.* Una exposición prolongada puede producir nefropatías.
- e) *Efectos cancerígenos.* La Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer clasifica a los compuestos inorgánicos de plomo como posibles cancerígenos para el hombre.

La legislación española (Real Decreto 140/2003) establece como concentración límite de Pb en agua potable un valor de $25 \mu\text{g L}^{-1}$, que se espera sea reducido a $10 \mu\text{g L}^{-1}$ a partir del año 2014.

1.6.3.5.2. Toxicidad del Pb en plantas

El plomo no es esencial para las plantas, sin embargo, éstas pueden absorberlo si está presente de manera soluble en el suelo (Shen et al., 2002). Las concentraciones normales de Pb en plantas varían entre 0,2 y 20 mg kg^{-1} (Alloway, 1995), rango a partir del cual las plantas no tolerantes muestran signos de toxicidad. Los síntomas visibles de esta toxicidad son inhibición del crecimiento radicular, reducción del área foliar, clorosis y/o presencia de manchas rojizas en tallos y hojas y necrosis foliar (Burton et al., 1984).

1.6.3.6. Antecedentes

1.6.3.6.1. Estudios de suelos contaminados por Pb

Las zonas mineras son unas de las principales áreas afectadas por la contaminación por Pb. Las concentraciones de Pb en los suelos de estas zonas son muy dispares, habiéndose encontrado contenidos que varían desde los niveles normales en los suelos hasta valores del 4% (Bosso & Enzweile, 2008; Bech et al., 2012b). Aunque la solubilidad, la movilidad y la biodisponibilidad del Pb son, en general, bajas en estos ambientes, la concentración total es lo suficientemente alta como para suponer un riesgo para la salud y el medio ambiente. En la Tabla 1.5 se muestra la concentración total de Pb en suelos de diferentes áreas mineras.

Los estudios realizados en relación con la distribución horizontal y vertical del Pb en suelos contaminados por actividades mineras (Chopin & Alloway, 2007; Bosso & Enzweile, 2008) han mostrado una dispersión relativamente baja de este elemento. El Pb parece

retenerse cerca del foco de contaminación y, principalmente, en las capas superiores del suelo, existiendo poca pérdida por lixiviación hacia horizontes más profundos. Por otra parte, el Pb muestra baja movilidad, apareciendo mayoritariamente en la fracción residual del suelo (Mbila & Thompson, 2004; Lei et al., 2010).

Tabla 1.5. Concentración de Pb en suelos de diferentes áreas contaminadas por actividades mineras.

Mina (Región – País)	Pb (mg kg ⁻¹)	Referencia
Mina Andrianópolis (Paraná frontera con São Paulo – Brasil)	390-41.200	Bosso & Enzweiler (2008)
Mina Chenzhou (Hunan – China)	154-1.444	Liu et al. (2005)
Mina Chenzhou (Hunan – China)	1.122-1.268	Lei et al. (2010)
Minas de España (Dubuque County, Iowa – EE.UU.)	650-955	Mbila & Thompson (2004)
Mina Gyongyosoroszi (Heves – Hungría)	52-1.623	Mathe-Gaspar et al. (2009)
Mina Jalta (Bizerta – Túnez)	410-17.229	Boussen et al. (2013)
Mina de Aznalcóllar (Sevilla – España)	35,8-3.231	Aguilar et al. (2004)
Mina abandonada (Pb-Zn) (Guipúzcoa – España)	332-589	Maiz et al. (2000)
Mina Eugenia (Tarragona – España)	19.358-38.956	Bech et al. (2012b)

1.6.3.6.2. Estudios de plantas para la fitorremediación de suelos contaminados por Pb

La fitoextracción no resulta ser una técnica fácilmente aplicable al tratamiento de suelos contaminados por Pb debido a la baja solubilidad de este elemento, su reducida fitodisponibilidad, su baja translocación de las raíces a las partes aéreas de las plantas y su capacidad tóxica sobre las mismas. A pesar de ello, existen plantas que pueden acumular concentraciones importantes de Pb en sus partes aéreas, como *Echinochloa stagnina* (Retz.) P. Beauv (Aboulroos et al., 2006), *Thlaspi rotundifolium* (L.) Gaudin subsp. *cepaefolium* (Wolf.) (Reeves & Brooks, 1983), *Thlaspi praecox* Wulf. (Vogel-Mikuš et al., 2005), *Fagopyrum esculentum* Moench (Tamura et al., 2005) y *Chromolaena odorata* (L.) King & Robinson (Tanhan et al., 2007). Estas plantas muestran en sus tejidos aéreos niveles de Pb de hasta 2.421, 8.200, 3.500, 8.000 y 1.377 mg kg⁻¹ respectivamente. Sin embargo, en su mayoría no pueden ser consideradas verdaderas especies hiperacumuladoras de Pb, dados sus limitados factores de biodisponibilidad y translocación.

Teniendo en cuenta las limitaciones que presenta la fitoextracción para el tratamiento de suelos contaminados por Pb, la fitoestabilización se presenta como una interesante alternativa para el tratamiento de dichos suelos. Entre las plantas capaces de colonizar de forma espontánea áreas contaminadas por Pb se han detectado diversas especies con propiedades adecuadas para ser usadas en estrategias de fitoestabilización, ya que muestran una importante acumulación de Pb en las raíces, con limitada translocación y acumulación de

este elemento en los tejidos aéreos. Entre ellas, destacan algunas especies como *Phylla nodiflora* (L.) Greene (Yoon et al., 2006), *Aster subulatus* Michx (Liu et al., 2008) y *Agrostemma githago* L. (Pichtel et al., 2000), que acumulan en sus raíces concentraciones de Pb de hasta 1.183, 1.630 y 1.800 mg kg⁻¹, respectivamente.

1.6.3.6.3. Estudios de recuperación de suelos contaminados por Pb mediante el uso de enmendantes

Los estudios realizados sobre el uso de materiales enmendantes para el tratamiento de suelos contaminados por Pb son numerosos. Entre los materiales evaluados con este fin se incluyen productos fosfatados, englobando apatito, hidroxiapatito, rocas fosfatadas, sales de fosfato, ácido fosfórico y combinaciones de éstos (Ma et al., 1993; Chlopecka & Adriano, 1997; Chen et al., 2000, 2003; Basta et al., 2001; Zhu et al., 2004; Brown et al., 2005; Padmavathiamma & Li, 2010), arcillas, tales como paligorskita, vermiculita y bentonita (Cheng & Hseu, 2002; Álvarez-Ayuso & García-Sánchez, 2003b; Malandrino et al., 2011), zeolitas naturales y sintéticas (Gworek, 1992; Chlopecka & Adriano, 1997), productos alcalinizadores como cal y carbonato cálcico (Geebelen et al., 2003; Brown et al., 2005; Padmavathiamma & Li, 2010), materiales orgánicos, incluyendo compost de residuos vegetales, turba, residuos de madera y biosólidos (Shuman, 1998; Chen et al., 2000; Basta et al., 2001; Brown et al., 2005; Nwachukwu & Pulford, 2009), oxihidr(óxidos) de Fe, Al y Mn (Mench et al., 1994; Chlopecka & Adriano, 1997; Hettiarachchi et al., 2000; Aboulroos et al., 2006) y subproductos industriales como beringita, lodos rojos de bauxita, espumas de azucarera y escorias de altos hornos (Mench et al., 1994; Berti & Cunningham, 1997; Boisson et al., 1999a; Brown et al., 2005; Zhou et al., 2012).

De los enmendantes estudiados, los que han mostrado una mayor eficacia en la reducción de la movilidad y/o biodisponibilidad del Pb son los materiales fosfatados, que conducen a la formación de compuestos tipo piromorfita, altamente insolubles, y los oxihidr(óxidos) de Mn por los que el Pb muestra una gran afinidad y con los que forma uniones muy estables. Por el contrario, algunos de los materiales orgánicos evaluados conducen a un aumento de la movilidad del Pb ya que aportan compuestos orgánicos solubles. Igualmente, la aplicación de algunos productos alcalinizadores en suelos con alto contenido de MO puede producir un incremento de la solubilidad del Pb.

2. OBJETIVOS

Entre las diversas actividades susceptibles de contaminar el suelo destacan las industrias extractivas, particularmente la minería metálica. La intensa actividad desarrollada al respecto en España hasta prácticamente la segunda mitad del siglo XX ha dejado un importante pasivo ecológico en forma de residuos minerales acumulados en balsas y escombreras, o simplemente dispersados sobre el terreno. La inadecuada gestión de dichos residuos, o la ausencia de la misma, conlleva que estos emplazamientos y sus alrededores constituyan áreas potencialmente contaminadas. Las actividades mineras son fuentes emisoras de un importante número de elementos tóxicos, bien por estar éstos presentes en los minerales o asociaciones minerales del elemento objeto de explotación, bien por la menor eficacia de las técnicas empleadas antiguamente en el procesado de los minerales. Entre estos elementos se encuentran la mayoría de los considerados más problemáticos en términos de contaminación ambiental y toxicidad.

Las áreas afectadas por actividades mineras se caracterizan por ser de dimensiones relativamente importantes y, generalmente, de reducido valor económico. Dichas características hacen que la descontaminación de estos suelos no sea factible, ya sea por el coste económico que supondría la aplicación de operaciones de ingeniería, ya sea por el enorme tiempo que implicaría la eliminación de los elementos tóxicos mediante el uso de técnicas de bajo coste e impacto ambiental como la fitoextracción. De ahí que las técnicas de estabilización se presenten como las más adecuadas para la recuperación de estos suelos. Dentro de tales técnicas se distinguen la fitoestabilización y la inmovilización in situ mediante la aplicación de agentes enmendantes. Estas técnicas son de bajo coste, no originan subproductos, son de bajo impacto ambiental, son aplicables a grandes extensiones de terreno y pueden ser usadas conjuntamente, con lo que se potencian sus efectos.

La evaluación y recuperación de suelos contaminados es de importancia prioritaria en nuestro país, en particular de aquellos afectados por explotaciones mineras históricas, dado el gran riesgo medioambiental y para la salud humana que éstos pueden entrañar. Un conocimiento profundo del nivel de contaminación de estos suelos, así como de los patrones de movilidad de los elementos tóxicos presentes, es fundamental para establecer los riesgos de dispersión de los mismos a otros compartimentos ambientales y para el adecuado diseño de tratamientos de estabilización de dichos suelos.

El objetivo general del presente estudio es realizar el diagnóstico ambiental de suelos afectados por antiguas explotaciones mineras ubicadas en las comunidades de Castilla y León y Extremadura (Barruecopardo, Terrubias, Clara y San Antonio) que son causa de contaminación por elementos tóxicos tales como arsénico, antimonio y plomo, así como establecer posibles tratamientos de estabilización para su recuperación basados en la revegetación con especies fitoestabilizadoras y en la aplicación de agentes enmendantes.

Los objetivos concretos que se contemplan son los siguientes:

- Realizar la caracterización ambiental de los suelos de las áreas afectadas por las explotaciones mineras objeto de estudio, estableciendo su nivel de contaminación por los elementos tóxicos presentes en cada zona, la distribución de esos elementos entre las distintas fracciones del suelo y los riesgos de movilización de los mismos bajo diferentes condiciones ambientales.

Con la consecución de este objetivo se pretende determinar el impacto de las antiguas actividades mineras en la calidad ambiental de los suelos y establecer la necesidad de adoptar medidas para disminuir los riesgos de transferencia de los elementos tóxicos desde este compartimento a otros puntos del ecosistema.

- Efectuar el estudio de la vegetación presente en las áreas afectadas por las explotaciones mineras consideradas, determinando el contenido de los elementos tóxicos en dichas plantas y los correspondientes factores de bioacumulación y translocación.

Con este objetivo se pretende identificar plantas fitoestabilizadoras apropiadas para ser empleadas en la recuperación de las áreas contempladas. Asimismo, se podrán establecer los riesgos de transferencia de los elementos tóxicos desde las plantas a niveles superiores de la cadena trófica.

- Evaluar la capacidad de distintos materiales inorgánicos en su uso como agentes enmendantes para reducir la movilidad de los elementos tóxicos en los suelos de las áreas afectadas por las explotaciones mineras consideradas.

Con este objetivo se persigue finalmente diseñar métodos de inmovilización in situ para la recuperación de los suelos de las áreas mineras estudiadas basados en la aplicación de agentes enmendantes.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. ZONAS DE ESTUDIO

El estudio se realizó en 4 áreas afectadas por explotaciones mineras abandonadas, situadas en el oeste de España, en las comunidades de Castilla y León y Extremadura. Concretamente se trata de las explotaciones de Barruecopardo y Terrubias, San Antonio y Clara, localizadas en las provincias de Salamanca, Badajoz y Zamora, respectivamente.

3.1.1. BARRUECOPARDO

La explotación minera de Barruecopardo (Figura 3.1) se encuentra situada a 2 km al sur del municipio de mismo nombre, al noroeste de la provincia de Salamanca. Esta mina explotó el depósito de volframio más importante de España desde 1912 hasta 1983, alcanzando su máximo esplendor durante la Segunda Guerra Mundial (por el uso del volframio para dar dureza a los aceros militares) (SIEMCALSA, 2007). En 1983, debido al descenso del precio de este metal, la explotación cerró. Desde entonces ha permanecido abandonada, aunque en los últimos años, debido a la revalorización del volframio, se han realizado prospecciones para estudiar su rentabilidad, y se tiene previsto reiniciar la explotación de este depósito en un futuro cercano por la compañía minera Saloro SLU.

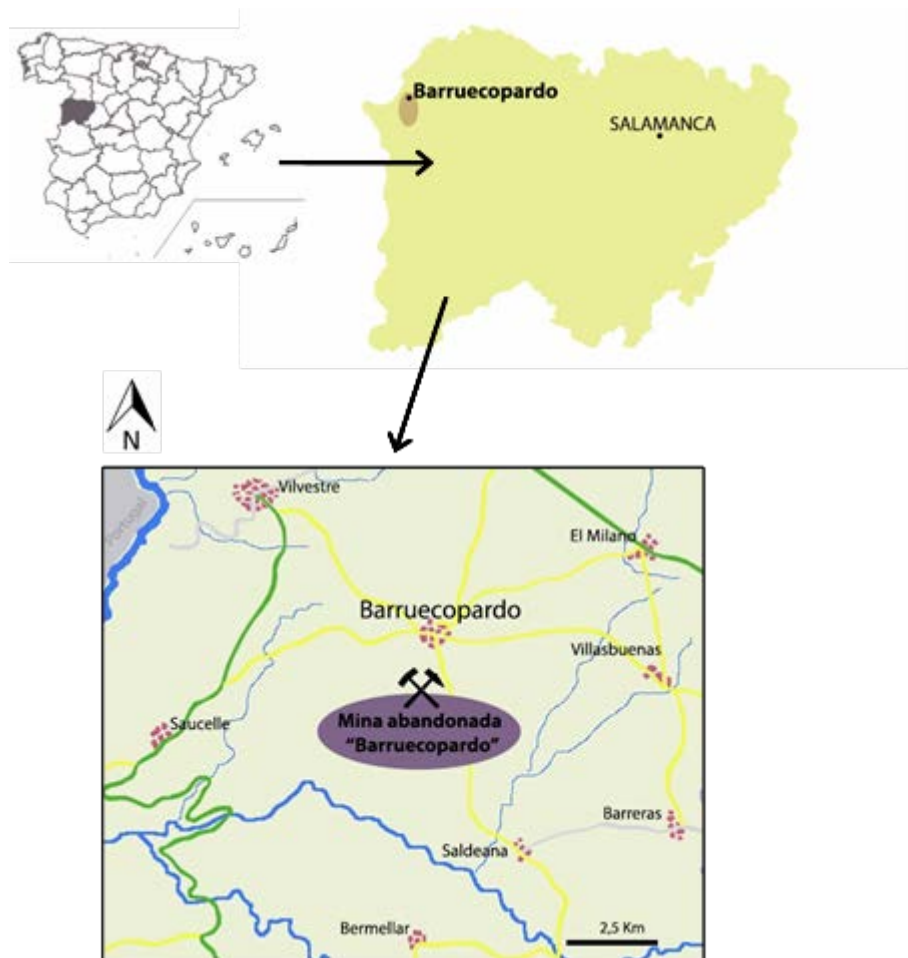


Figura 3.1. Localización del área minera de Barruecopardo.

El depósito está constituido por vetas subverticales de cuarzo dispuestas en bandas paralelas intragraníticas. Los principales minerales presentes son scheelita (CaWO_4) y volframita ($(\text{Fe},\text{Mn})\text{WO}_4$), que constituyen la mena, y arsenopirita (FeAsS), pirita (FeS_2), calcopirita (CuFeS_2) e ilmenita (FeTiO_3) como minerales primarios.

El alto contenido en arsenopirita le dio un valor añadido a la mina, ya que, además de volframio, durante su explotación se obtenía arsénico como subproducto. En los años 40 ya se documentó la producción de arsénico en Barruecopardo, y entre 1970 y 1982 esta mina generó el 100% de la producción de arsénico en España.

Las actividades mineras produjeron gran cantidad de residuos compuestos por rocas estériles (principalmente granito), minerales de la ganga (fundamentalmente arsenopirita) y productos de alteración de la arsenopirita, como escorodita ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), farmacosiderita ($\text{KFe}_4(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_4 \cdot 6-7\text{H}_2\text{O}$) y goethita ($\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$) (Murciego et al., 2011).

En el área minera se puede distinguir la zona de extracción, en la que están presentes dos cortas de explotación de 800 m x 12 m x 20 m y de 500 m x 40 m x 90 m, restos de las instalaciones correspondientes a la planta de tratamiento de los minerales y las zonas donde se localizan las escombreras en las que se acumulan los residuos minerales.

3.1.2. TERRUBIAS

La explotación minera de Terrubias (Figura 3.2) se encuentra a 5 km al noroeste del municipio de San Pedro de Rozados, localizado en la zona este central de la provincia de Salamanca. Durante el siglo pasado esta mina explotó de manera intermitente un depósito de volframio y estaño, aunque la actividad cesó hace más de tres décadas.

En la zona existen dos tipos de mineralización de Sn-W, una estratiforme en bandas calcosilicatadas y otra en venas subverticales, cortando las bandas calcosilicatadas. La mineralización de estas venas está constituida por cuarzo, mica, turmalina, scheelita, volframita, casiterita (SnO_2) y arsenopirita, con cantidades menores de pirita. En las bandas calcosilicatadas la asociación mineral está constituida por turmalina, grosularia, vesuvianita, anfíbol, feldespato, apatito, epidota, ilmenita, scheelita, arsenopirita, pirita, marcasita (FeS_2) y calcopirita.

Las actividades mineras produjeron gran cantidad de residuos compuestos por rocas estériles (principalmente calcosilicatos, pizarras y esquistos), minerales de la ganga y productos de alteración de la pirita y la marcasita (como jarosita, goethita, hematites y óxidos de hierro hidratados) y de la arsenopirita (como escorodita, arseniatos férricos amorfos, goethita y óxidos de hierro hidratados) (Murciego et al., 2011).

En el área minera se pueden distinguir varias cortas y zanjas de explotación, diversas escombreras de estériles de gran volumen y una pequeña escombrera donde se acumularon los residuos mineros que contenían sulfuros minerales.



Figura 3.2. Localización del área minera de Terrubias.

3.1.3. SAN ANTONIO

La mina San Antonio (Figura 3.3) está situada a 10 km al suroeste del municipio de Alburquerque, al noroeste de la provincia de Badajoz. Dicha mina explotó el mayor depósito de estibina (Sb_2S_3) de España durante el periodo 1940-1986. Este depósito presenta una mineralización filoniana de cuarzo, estibina y scheelita, alojada en calizas y calcoesquistos (Gumiel Martínez et al., 1976).

Las actividades mineras produjeron grandes cantidades de residuos compuestos por rocas estériles, minerales del depósito, incluyendo la estibina, y productos de alteración de éstos.

En el área minera se puede distinguir el pozo de extracción, restos de las instalaciones correspondientes a la planta de tratamiento de los minerales y una zona de depósito de residuos mineros donde éstos se encuentran acumulados en escombreras y dispersados sobre el terreno en forma de lodos.

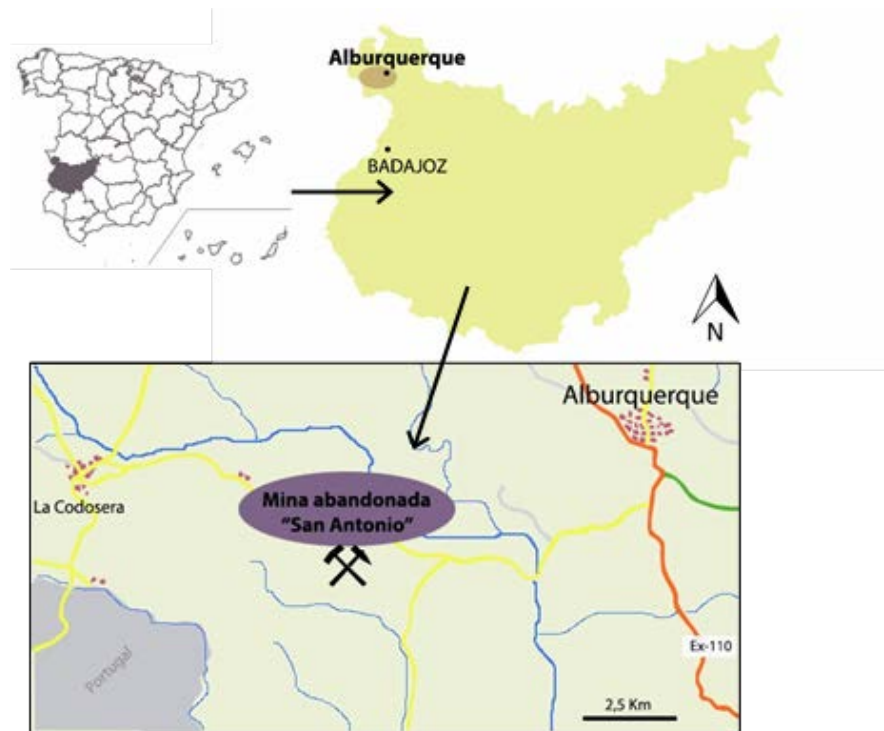


Figura 3.3. Localización de la mina San Antonio.

3.1.4. CLARA

La mina Clara se encuentra a 1 km al este del municipio de Losacio, al oeste de la provincia de Zamora (Figura 3.4).



Figura 3.4. Localización de la mina Clara.

Desde los años treinta del siglo XIX hasta mediados del siglo XX la mina Clara explotó, de manera intermitente, un depósito rico en Pb, Sb y Ag (Del Valle González, 1997). Este depósito presenta una mineralización filoniana de galena (PbS), estibina, esfalerita (ZnS), cerusita (PbCO₃), piromorfita (Pb₅(PO₄)₃Cl), mimetita (Pb₅(AsO₄)₃Cl), pirolusita (MnO₂) y turmalina en vetas de cuarzo alojadas en pizarras talcosas y arcillosas, leucogranitos y esquistos de andalucita (SIEMCALSA, 1997).

Esta explotación minera generó un importante volumen de residuos (aproximadamente 1.000 m³), aunque, actualmente, apenas quedan vestigios visibles de la pasada actividad minera. Los pozos de extracción han sido cubiertos y solo algunos residuos minerales aparecen diseminados sobre el terreno.

3.2. MUESTREO

De manera general, el muestreo, tanto de suelos como de plantas, se ha realizado en el entorno cercano a los focos de contaminación persistentes en las diferentes zonas de estudio. Concretamente, éste se ha llevado a cabo a intervalos crecientes (0, 10, 25, 50, 75 y 100 m) desde dichas fuentes de contaminación hasta distancias máximas de 100 m, siempre que la orografía y las características de la zona de estudio lo han permitido.

Suelos

Para el muestreo de suelos se ha utilizado un muestreador tubular de 3 cm de diámetro que permite tomar el perfil del suelo hasta una profundidad máxima de 1 m. En cada zona de estudio, a cada una de las distancias consideradas, se han tomado 10 muestras del perfil del suelo a profundidades de hasta 60 cm. Las muestras así obtenidas se han separado en capas de 10 cm, generándose muestras de suelo correspondientes a 0-10, 10-20, 20-30, 30-40, 40-50 y 50-60 cm de profundidad. Las 10 muestras de suelo correspondientes a una misma zona, distancia y profundidad se han mezclado y homogeneizado para dar lugar a una única muestra para cada distancia y profundidad de muestreo. Dichas muestras han sido guardadas en bolsas de plástico e identificadas para su traslado al laboratorio. Una vez en el laboratorio, las diferentes muestras de suelo se han secado a temperatura ambiente y se han cribado por medio de un tamiz cilíndrico de 2 mm de luz de malla, utilizándose la fracción < 2 mm para realizar las posteriores caracterizaciones.

Plantas

El muestreo de las plantas incluyó tanto las partes aéreas como las raíces de las especies más representativas de cada área. En las distintas zonas de estudio, a cada una de las distancias de muestreo contempladas, se ha recolectado una cantidad suficiente de biomasa de las diferentes especies consideradas. En concreto, se han tomado al menos 10 individuos de cada especie herbácea y 3 individuos de cada especie leñosa. Las muestras correspondientes a una misma especie, distancia y zona han sido guardadas en bolsas de plástico e identificadas para su traslado al laboratorio. Una vez en el laboratorio, las diferentes

muestras de plantas se han separado en raíces y partes aéreas. En el caso de las especies leñosas las partes aéreas también se han subdividido en tallos y hojas. Las distintas fracciones de las muestras de plantas han sido sometidas en primer lugar a un proceso de lavado con agua corriente. Posteriormente, a éstas se les ha aplicado un proceso de limpieza más exhaustivo utilizando un baño de ultrasonidos (Fisher Scientific FB 15061), con el fin de eliminar las partículas de suelo todavía adheridas. Tras comprobar por medio del uso de una lupa binocular que el proceso de limpieza se había completado correctamente, las muestras se han enjuagado con agua ultrapura y se han secado a 70 °C durante 48 h. Finalmente, las muestras así acondicionadas se han molido utilizando un molino de cuchillas (IKA A 11 Basic) o un molino de palas (Retsch SR2 31202), dependiendo del volumen y tamaño de las muestras.

3.2.1. BARRUECOPARDO

En esta área minera el muestreo de suelos y plantas se ha llevado a cabo en dos zonas diferentes (B-1 y B-2) (Figura 3.5). La primera se corresponde con la zona donde se ubicaba la planta de tratamiento, donde también está presente una pequeña escombrera con alto contenido de escorodita. En esta misma zona también existe una pequeña laguna donde se depositaron lodos durante el periodo de explotación de la mina. La otra zona de muestreo se encuentra en las inmediaciones de la principal escombrera de estériles, constituida fundamentalmente por los minerales del granito (cuarzo, feldespatos potásico y moscovita).

Las muestras de suelo se han tomado a diferentes distancias de las escombreras, a 0, 10, 25 y 50 m en la zona B-1, y a 0, 10, 25, 50, 75 y 100 m en la zona B-2, y a profundidades de hasta 60 cm. En la zona B-1, el área cercana a la escombrera de escorodita se encuentra cubierta por estériles, por lo que el muestro se ha comenzado justo donde la superficie del suelo es visible.

Los suelos de ambas zonas están colonizados por vegetación que crece de manera espontánea. En general, las especies predominantes son plantas leñosas perennes, aunque también están presentes plantas herbáceas perennes capaces de crecer en competencia con las primeras y, en mucha menor medida, plantas anuales. En la zona B-2 la cobertura vegetal es completa, mientras que en la zona B-1 ésta se incrementa en dirección a la laguna presente en dicha zona, de tal manera que en las proximidades de la escombrera de escorodita apenas hay vegetación, mientras que los sitios húmedos están densamente colonizados.

El muestreo de plantas se llevó a cabo a las mismas distancias de los focos de contaminación que el muestreo de suelos. Se han recolectado las plantas representativas de ambas zonas, tanto las leñosas como las herbáceas, tomándose un total de 18 especies de flora nativa. En la Tabla 3.1 se indican las distintas especies muestreadas.

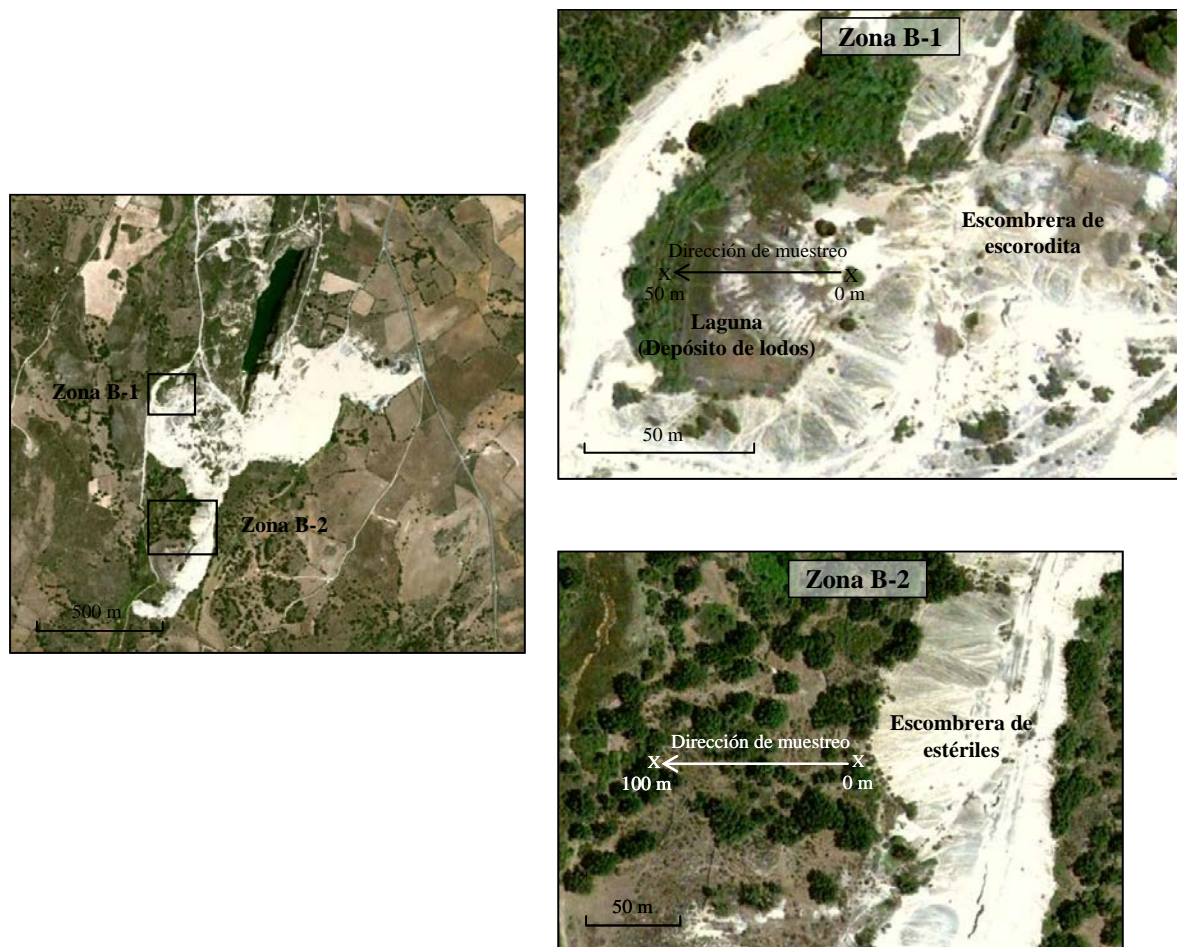


Figura 3.5. Localización de las zonas de muestreo en el área minera de Barruecopardo.

Tabla 3.1. Especies de flora muestreadas en el área minera de Barruecopardo.

Especies	Características	Zona B-1				Zona B-2					
		0 m	10 m	25 m	50 m	0 m	10 m	25 m	50 m	75 m	100 m
<i>Agrostis castellana</i> (Boiss. & Reut.)	Herbácea Perenne	X	X	X							X
<i>Anarrhinum bellidifolium</i> (L.) Willd.	Herbácea Perenne	X	X								
<i>Andryala ragusina</i> L.	Herbácea Perenne	X	X								
<i>Anthemis arvensis</i> L.	Herbácea Anual					X			X	X	
<i>Campanula rapunculus</i> L.	Herbácea Perenne					X					X
<i>Cytisus scoparius</i> (L.) Link	Leñosa Perenne	X									
<i>Cytisus striatus</i> (Hill) Rothm.	Leñosa Perenne	X				X	X	X	X	X	X
<i>Daphne gnidium</i> L.	Leñosa Perenne	X						X	X	X	
<i>Digitalis thapsi</i> L.	Herbácea Perenne					X	X	X	X	X	X
<i>Genista scorpius</i> (L.) DC.	Leñosa Perenne		X								
<i>Holcus mollis</i> L.	Herbácea Perenne					X	X	X		X	
<i>Juncus capitatus</i> Weig.	Herbácea Anual			X							
<i>Lavandula stoechas</i> L.	Leñosa Perenne	X				X	X	X	X	X	
<i>Quercus pyrenaica</i> Willd.	Leñosa Perenne					X	X		X	X	X
<i>Rosa canina</i> L.	Leñosa Perenne								X	X	X
<i>Rubus idaeus</i> L.	Leñosa Perenne	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
<i>Salix atrocinera</i> Brot.	Leñosa Perenne	X	X	X							
<i>Scirpus holoschoenus</i> L.	Herbácea Perenne		X	X	X						

3.2.2. TERRUBIAS

El muestreo, tanto de suelos como de plantas, se ha llevado a cabo en las proximidades de la escombrera donde se acumularon los residuos mineros que contenían sulfuros minerales (Figura 3.6). Esta escombrera está compuesta, en su mayoría, por productos de alteración de la pirita y la arsenopirita, tales como escorodita (la más abundante), goethita y óxidos de hierro hidratados. La arsenopirita y la pirita persisten, pero en cantidades menores.

Las muestras de suelo se han tomado a diferentes distancias desde esta escombrera, concretamente a 0, 10, 25, 50, 75 y 100 m, y a profundidades de hasta 60 cm.



Figura 3.6. Localización de la zona de muestreo en el área minera de Terrubias.

Las plantas que colonizan de manera espontánea el área son fundamentalmente plantas perennes, mayoritariamente herbáceas, aunque también están presentes especies anuales.

El muestreo de plantas se llevó a cabo a las mismas distancias de la escombrera que el muestreo de suelos. Se han recolectado las diferentes plantas (perennes y anuales) características del área, tomando un total de 15 especies de flora nativa. En la Tabla 3.2 se indican las distintas especies muestreadas.

Tabla 3.2. Especies de flora muestreadas en el área minera de Terrubias.

Especies	Características	Puntos de muestreo					
		0 m	10 m	25 m	50 m	75 m	100 m
<i>Agrostis castellana</i> (Boiss. & Reut.)	Herbácea Perenne	X	X	X	X	X	
<i>Andryala ragusina</i> L.	Herbácea Perenne			X			
<i>Carduus tenuiflorus</i> Curt.	Herbácea Anual	X		X	X	X	X
<i>Centaurea jacea</i> L.	Herbácea Perenne		X	X			
<i>Centaurea paniculata</i> Lam.	Herbácea Perenne	X					
<i>Chondrilla juncea</i> L.	Herbácea Perenne		X				
<i>Daphne gnidium</i> L.	Leñosa Perenne		X	X			X
<i>Echium plantagineum</i> L.	Herbácea Anual	X	X				
<i>Eryngium campestre</i> L.	Herbácea Perenne	X	X	X	X	X	X
<i>Kentrophyllum lanatum</i> (L.) DC.	Herbácea Anual	X	X	X	X	X	X
<i>Onopordum acanthium</i> L.	Herbácea Perenne	X					X
<i>Poterium sanguisorba</i> L.	Herbácea Perenne		X				
<i>Rumex acetosella</i> L.	Herbácea Perenne	X			X		
<i>Scirpus holoschoenus</i> L.	Herbácea Perenne			X			
<i>Senecio jacobaea</i> L.	Herbácea Perenne	X		X	X	X	X

3.2.3. SAN ANTONIO

El muestreo se realizó en las proximidades del área donde se depositaron los residuos mineros (Figura 3.7). Dichos residuos se encuentran acumulados en escombreras y dispersados sobre el terreno en forma de lodos.

Las muestras de suelo se han tomado a diferentes distancias de esta zona de depósito de residuos, a 0, 10, 25, 50, 75 y 100 m, y a profundidades de hasta 50 cm.

Las plantas colonizan de manera espontánea tanto el área situada junto a la zona de depósito de residuos como las propias escombreras donde se acumulan éstos. En este último caso la colonización tiene lugar sobre todo en las partes de la escombrera colindantes al suelo. Las plantas de ciclo anual predominan en el área cercana a los residuos mineros, mientras que especies perennes son las que están fundamentalmente presentes en la escombrera. El muestreo de plantas se ha llevado a cabo en estos dos lugares. En el primero de ellos dicho muestreo se ha realizado a las mismas distancias de la zona de depósito de residuos que el muestreo de suelos. En la escombrera el muestreo de plantas se ha efectuado en siete lugares diferentes (E-1, E-2, E-3, E-4, E-5, E-6 y E-7). En cada uno de ellos, además de las plantas, se ha tomado el sustrato en el que éstas crecían. Estos sustratos se muestrearon en un área circular de 50 cm de diámetro y a una profundidad de 10 cm. En ambos lugares se han recolectado las plantas más representativas, tomando un total de 11 especies de flora nativa. En la Tabla 3.3 se indican las distintas especies muestreadas.



Figura 3.7. Localización de la zona de muestreo en el área afectada por la mina San Antonio.

Tabla 3.3. Especies de flora muestreadas en el área afectada por la mina San Antonio.

Especies	Características	Puntos de muestreo												
		0 m	10 m	25 m	50 m	75 m	100 m	E-1	E-2	E-3	E-4	E-5	E-6	E-7
<i>Anthemis arvensis</i> L.	Herbácea Anual	X	X	X	X	X	X							
<i>Carduus tenuiflorus</i> Curt.	Herbácea Anual	X		X						X	X			
<i>Cistus ladanifer</i> L.	Leñosa Perenne											X		
<i>Daphne gnidium</i> L.	Leñosa Perenne													X
<i>Hordeum murinum</i> L.	Herbácea Anual	X	X	X	X	X	X							
<i>Inula pulicaria</i> L.	Herbácea Anual	X	X	X	X	X	X				X			
<i>Kentrophyllum lanatum</i> (L.) DC.	Herbácea Anual				X		X	X						
<i>Quercus rotundifolia</i> Lam.	Leñosa Perenne							X						X
<i>Retama sphaerocarpa</i> (L.) Boiss.	Leñosa Perenne										X			
<i>Rubus idaeus</i> L.	Leñosa Perenne								X					
<i>Xanthium spinosum</i> L.	Herbácea Anual					X								

3.2.4. CLARA

El muestreo de los suelos y las plantas se ha llevado a cabo en un campo agrícola ubicado junto a los pozos de extracción de la mina. La especie cultivada en él es trigo (*Triticum aestivum* L.), aunque también están presentes plantas que crecen de manera espontánea, predominando las especies perennes.

Las muestras de suelo se han tomado a diferentes distancias de los pozos de extracción, concretamente a 0, 10, 25, 50 y 75 m, y a profundidades de hasta 60 cm.

El muestreo de plantas se ha realizado a las mismas distancias de los pozos de extracción que el muestreo de suelos. Éste ha incluido tanto a la especie cultivada como a aquellas de crecimiento espontáneo características de la zona, recolectando así un total de 14 especies. En la Tabla 3.4 se indican las distintas especies muestreadas.

Tabla 3.4. Especies de flora muestreadas en el área afectada por la mina Clara.

Especies	Características	Puntos de muestreo				
		0 m	10 m	25 m	50 m	75 m
<i>Andryala ragusina</i> L.	Herbácea Perenne					X
<i>Campanula rapunculus</i> L.	Herbácea Perenne	X				
<i>Carduus tenuiflorus</i> Curt.	Herbácea Perenne		X	X		X
<i>Centaurea paniculata</i> Lam.	Herbácea Perenne					X
<i>Dactylis glomerata</i> L.	Herbácea Perenne					X
<i>Echium plantagineum</i> L.	Herbácea Anual	X				X
<i>Eryngium campestre</i> L.	Herbácea Perenne	X				X
<i>Lavandula stoechas</i> L.	Leñosa Perenne					X
<i>Lolium strictum</i> C. Presl.	Herbácea Anual		X	X	X	
<i>Papaver rhoeas</i> L.	Herbácea Anual	X	X	X		
<i>Santolina rosmarinifolia</i> L.	Leñosa Perenne	X				X
<i>Thymus mastichina</i> L.	Leñosa Perenne					X
<i>Thymus zygis</i> L.	Leñosa Perenne					X
<i>Triticum aestivum</i> L.	Herbácea Anual	X	X	X	X	X

3.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS SUELOS

3.3.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA BÁSICA DE LOS SUELOS

La caracterización fisicoquímica básica de los suelos incluyó la determinación de los siguientes parámetros: pH, materia orgánica (MO), carbonato cálcico, capacidad de intercambio catiónico (CIC), óxidos de hierro libres, óxidos de hierro amorfos, fósforo asimilable y granulometría.

Dichos parámetros se han determinado de acuerdo con los siguientes métodos estándar de análisis de suelos:

- **pH** por medición potenciométrica siguiendo el procedimiento de la pasta saturada.
- **Materia orgánica** por medio del método Walkey-Black de oxidación con dicromato (Walkey, 1947).
- **Carbonato cálcico** por volumetría de gases usando el calcímetro de Bernard.
- **Capacidad de intercambio catiónico** de acuerdo con el método del acetato amónico (Tan, 1996).

- **Óxidos de hierro libres** por el método de extracción con ditionito-citrato-bicarbonato (Jackson, 1960).
- **Óxidos de hierro amorfos** por el método de extracción con oxalato amónico en oscuridad descrito por McKeague & Day (1966).
- **Fósforo asimilable** por el método Olsen de extracción con bicarbonato sódico (Olsen et al., 1954).
- **Granulometría** de acuerdo con el método de la pipeta de Robinson (Gee & Bauder, 1986).

3.3.2. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA DE LOS SUELOS

La composición mineralógica de los suelos se ha determinado por difracción de rayos X (DRX), empleando el método del polvo cristalino desorientado. Los difractogramas se han registrado por medio de un difractómetro Philips 1710 utilizando la radiación Cu K α . Los registros se han efectuado en la región angular (2θ) de 3°-60° a una velocidad de 1° min⁻¹.

3.3.3. CARACTERIZACIÓN AMBIENTAL DE LOS SUELOS

La caracterización ambiental de los suelos incluyó la determinación del contenido total de los elementos tóxicos presentes en las diferentes zonas de estudio y la determinación de su contenido móvil y de su contenido movilizable en diferentes condiciones ambientales.

3.3.3.1. Contenido total de los elementos tóxicos en los suelos

Para la determinación de la concentración total de los elementos tóxicos en los suelos, éstos han sido previamente molidos mediante un molino planetario de bolas de ágata (Retsch S100). Las muestras así preparadas han sido sometidas por duplicado a un proceso de digestión ácida con agua regia utilizando una relación suelo:extractante de 1 (g):10 (mL). Dicho proceso se ha llevado a cabo por medio de un horno microondas Milestone Ethos Plus, operando a 190 °C durante 15 min. Los extractos derivados del proceso de digestión han sido transferidos a matraces aforados de 25 mL, siendo posteriormente enrasados con agua ultrapura.

El análisis de los elementos tóxicos en estos extractos se ha efectuado por espectrometría de emisión óptica por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES), utilizando un espectrómetro Varian 720-ES. Para comprobar la exactitud del método de digestión y de análisis se han utilizado los materiales de referencia NIST SRM 2709a y NIST SRM 2711a, resultando desviaciones inferiores al 10%.

3.3.3.2. Contenido móvil de los elementos tóxicos en los suelos

El contenido móvil de elementos tóxicos en los suelos se ha determinado siguiendo el estándar europeo EN-12457-4 (2002), que extrae la fracción soluble en agua. De acuerdo con este método, las muestras de suelo han sido sometidas por duplicado a un proceso de

extracción con agua ultrapura, usando una relación suelo:extractante de 1 (g):10 (mL). La extracción se ha llevado a cabo por medio de un agitador orbital Heidolph Reax 2 realizando un proceso de agitación de 24 h a 10 revoluciones por minuto (rpm). Transcurrido este tiempo, las muestras se han dejado sedimentar durante 15 min y los sobrenadantes se han filtrado a través de filtros de membrana de 0,45 µm.

El análisis de los elementos tóxicos en estos extractos se ha llevado a cabo por ICP-OES. Cuando las concentraciones de los elementos tóxicos se han encontrado por debajo del límite de detección de esta técnica los análisis se han realizado por espectroscopia de absorción atómica con atomización electrotérmica (EAA-AE), usando un espectrómetro Varian Spectra AA-220 equipado con un atomizador de horno de grafito GTA 110.

3.3.3.3. Contenido movilizable de los elementos tóxicos en los suelos

Para la determinación del contenido movilizable de los elementos tóxicos en los suelos se ha utilizado de manera general la extracción secuencial basada en el protocolo BCR ("Bureau Communautaire de Référence"), modificado tal y como describieron Rauret et al. (1999). Adicionalmente, en las áreas contaminadas principalmente por As también se ha determinado el contenido movilizable de este elemento siguiendo la extracción secuencial descrita por Wenzel et al. (2001). Dicha extracción ha sido exclusivamente desarrollada para el estudio de la distribución del As entre las diferentes fracciones del suelo.

3.3.3.3.1. Protocolo BCR modificado

El protocolo BCR consta de tres etapas que se efectúan de forma secuencial. En la primera etapa se realiza la extracción de los elementos tóxicos presentes en las fracciones de cambio y soluble en ácido. En la segunda etapa se lleva a cabo la extracción de los elementos presentes en la fracción reducible (asociados a (oxihidr)óxidos de Fe y Mn). La tercera etapa tiene por objeto la extracción de los elementos tóxicos existentes en la fracción oxidable (asociados a la MO y presentes en forma de sulfuros). Estas tres etapas se completan con la realización de una cuarta en la que se busca la extracción de los elementos tóxicos presentes en la fracción residual.

El protocolo BCR se ha aplicado siguiendo las optimizaciones propuestas por Rauret et al. (1999).

Etapa 1 – Fracción extractable en ácido. En esta etapa las muestras de suelo han sido sometidas por duplicado a un periodo de agitación de 16 h con ácido acético 0,11 M, utilizando una relación suelo:extractante de 1 (g):40 (mL). Este proceso se ha llevado a cabo a temperatura ambiente por medio de un agitador Heidolph Reax 2, operando a 30 rpm. Transcurrido este periodo de agitación, los extractos se han separado de los residuos sólidos mediante un proceso de centrifugación a 3.000 g durante 20 min. Posteriormente, los residuos sólidos se han lavado con agua ultrapura utilizando una relación sólido:solución de 1 (g):20 (mL) y un periodo de agitación de 15 min. Las

suspensiones se han separado realizando un proceso de centrifugación a 3.000 g durante 20 min, siendo los sobrenadantes descartados.

Etapa 2 – Fracción reducible. Los residuos sólidos derivados de la etapa anterior han sido sometidos a un periodo de agitación de 16 h (a temperatura ambiente y a 30 rpm) con una solución de clorhidrato de hidroxilamina 0,5 M (ajustada a pH 1,5 con ácido nítrico 2 M), utilizando una relación sólido:extractante de 1 (g):40 (mL). Para la separación de los extractos y el lavado de los residuos se ha procedido de la misma manera indicada en la etapa 1.

Etapa 3 – Fracción oxidable. Los residuos sólidos derivados de la etapa anterior han sido sometidos a un proceso de digestión con peróxido de hidrógeno 8,8 M, utilizando una relación sólido:solución de 1 (g):10 (mL). Este proceso se ha llevado a cabo en dos pasos. El primero se ha realizado a temperatura ambiente durante 1 h, y el segundo, a 85 °C, también durante 1 h, utilizando un baño de agua. Posteriormente, continuando con el proceso de calentamiento, se ha permitido reducir el volumen de las soluciones hasta volúmenes inferiores a 3 mL. A continuación se ha realizado un segundo proceso de digestión en las mismas condiciones que el efectuado anteriormente, salvo por la eliminación del primer paso. Transcurrido éste, y continuando con el proceso de calentamiento, se ha permitido reducir el volumen de las soluciones hasta volúmenes inferiores a 1 mL. Una vez que los residuos sólidos húmedos se han enfriado, éstos han sido sometidos a un proceso de agitación de 16 h (a temperatura ambiente y a 30 rpm) con una solución de acetato amónico 1 M (ajustada a pH 2 con ácido nítrico concentrado), utilizando una relación sólido:extractante de 1 (g):50 (mL). Para la separación de los extractos y el lavado de los residuos se ha procedido de la misma manera que en las etapas anteriores.

Etapa 4 – Fracción residual. Los residuos sólidos derivados de la etapa anterior han sido sometidos a un proceso de digestión con agua regia por medio de un horno microondas Milestone Ethos Plus. El proceso de digestión y la posterior preparación de los extractos para su análisis han sido realizados en las mismas condiciones y de igual manera que las empleadas en la determinación del contenido total de los elementos tóxicos en los suelos.

El análisis de las concentraciones de los elementos tóxicos en los extractos obtenidos a partir de las diferentes etapas se ha llevado a cabo por ICP-OES o EAA-AE, dependiendo de su nivel de concentración.

3.3.3.3.2. Extracción secuencial específica para el As

La extracción secuencial específica para el As establecida por Wenzel et al. (2001) consta de cinco etapas que extraen de forma sucesiva las siguientes fracciones de As:

- Adsorbido de forma no específica

- Adsorbido específicamente
- Asociado a (oxihidr)óxidos de Fe y Al amorfos o poco cristalinos
- Asociado a (oxihidr)óxidos de Fe y Al bien cristalizados
- Presente en la fracción residual

Etapa 1 – As adsorbido de forma no específica. En esta etapa las muestras de suelo han sido sometidas por duplicado a un periodo de agitación de 4 h con sulfato amónico 0,05 M, utilizando una relación suelo:extractante de 1 (g):25 (mL). Este proceso se ha llevado a cabo a temperatura ambiente por medio de un agitador Heidolph Reax 2, operando a 30 rpm. Transcurrido este periodo de agitación, los extractos se han separado de los residuos sólidos realizando un proceso de centrifugación a 3.000 g durante 15 min.

Etapa 2 – As adsorbido específicamente. Los residuos sólidos obtenidos en la etapa anterior han sido sometidos a un periodo de agitación de 16 h (a temperatura ambiente y a 30 rpm) con dihidrogenofosfato de amonio 0,05 M, utilizando una relación sólido:extractante de 1 (g):25 (mL). Transcurrido este periodo, los extractos se han separado de los residuos sólidos realizando un proceso de centrifugación a 3.000 g durante 15 min.

Etapa 3 – As asociado a (oxihidr)óxidos de Fe y Al amorfos o poco cristalinos. Los residuos sólidos derivados de la etapa anterior han sido sometidos en condiciones de oscuridad a un proceso de agitación de 4 h (a temperatura ambiente y a 30 rpm) con una solución de oxalato amónico 0,2 M (ajustada a pH 3,25), utilizando una relación sólido:extractante de 1 (g):25 (mL). Transcurrido este tiempo, los extractos se han separado de los residuos sólidos realizando un proceso de centrifugación a 3.000 g durante 15 min. Posteriormente, los residuos sólidos se han lavado en condiciones de oscuridad con la solución extractante, utilizando una relación sólido:solución de 1 (g):12,5 (mL) y un periodo de agitación de 10 min. Las suspensiones se han separado efectuando un proceso de centrifugación a 3.000 g durante 15 min. Las soluciones procedentes del proceso de extracción junto con las obtenidas del proceso de lavado han sido transferidas a matraces aforados de 50 mL, siendo posteriormente enrasados con agua ultrapura.

Etapa 4 – As asociado a (oxihidr)óxidos de Fe y Al bien cristalizados. Los residuos sólidos derivados de la etapa anterior han sido sometidos a un proceso de extracción de 30 min con una solución de oxalato amónico 0,2 M y ácido ascórbico 0,1 M (ajustada a pH 3,25), utilizando una relación sólido:extractante de 1 (g):25 (mL). Este proceso se ha llevado a cabo a una temperatura de 96 °C utilizando un baño de agua. Transcurrido este tiempo, los extractos se han separado de los residuos sólidos realizando un proceso de centrifugación a 3.000 g durante 15 min. Posteriormente, para el lavado de los residuos se ha procedido de igual manera que en la etapa 3. Las soluciones obtenidas tanto en el

proceso de extracción como en el proceso de lavado han sido transferidas a matraces aforados de 50 mL, siendo posteriormente enrasados con agua ultrapura.

Etapa 5 – As presente en la fracción residual. Los residuos sólidos derivados de la etapa anterior han sido sometidos a un proceso de digestión con agua regia por medio de un horno microondas Milestone Ethos Plus. El proceso de digestión y la posterior preparación de los extractos para su análisis han sido realizados en las mismas condiciones y de igual manera que las empleadas en la determinación del contenido total de los elementos tóxicos en los suelos.

El análisis de la concentración de As en los extractos obtenidos a partir de las diferentes etapas se ha llevado a cabo por ICP-OES o EAA-AE, dependiendo de su nivel de concentración.

3.4. ESTUDIO DE LA VEGETACIÓN

El estudio de la vegetación se ha llevado a cabo determinando su contenido de elementos tóxicos y estableciendo los correspondientes factores de bioacumulación (FB) y translocación (FT).

Para la determinación de la concentración de los elementos tóxicos en la vegetación, las distintas muestras de plantas, una vez lavadas, secadas y molidas, han sido sometidas por duplicado a un proceso de digestión ácida con $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (8:2:2), utilizando una relación planta:extractante de 0,5 (g):12 (mL). Dicho proceso se ha llevado a cabo por medio de un horno microondas Milestone Ethos Plus en dos etapas. La primera se ha realizado a una temperatura de 75 °C durante un periodo de 10 min, y la segunda, a una temperatura de 109 °C durante un periodo de 30 min. Los extractos derivados de este proceso han sido transferidos a matraces aforados de 25 mL, siendo posteriormente enrasados con agua ultrapura.

El análisis de los elementos tóxicos en estos extractos se ha llevado a cabo por ICP-OES o EAA-AE, dependiendo de su nivel de concentración. Para comprobar la exactitud de los métodos de digestión y análisis se han utilizado los materiales de referencia NIST SRM 1573a y BCR-679, resultando desviaciones inferiores al 10%.

Los factores de bioacumulación se han calculado con respecto tanto al contenido total como al contenido soluble de elementos tóxicos en los suelos (FB_{total} y $\text{FB}_{\text{soluble}}$, respectivamente), y tanto para la raíz como para las partes aéreas de las plantas.

3.5. ESTUDIOS DE ESTABILIZACIÓN CON MATERIALES ENMENDANTES

3.5.1. MATERIALES ENMENDANTES

Para la realización de los estudios de estabilización con materiales enmendantes se han empleado tres (oxihidróxidos de Fe y Al diferentes. Éstos son los siguientes:

- Goethita del Cerro del Hierro (Sevilla)
- Ferrihidrita sintética
- Óxido de Al sintético

La ferrihidrita y el óxido de Al se han sintetizado siguiendo el método descrito por Sims & Bingham (1968), basado en la neutralización de soluciones de los correspondientes cloruros por adición de NaOH.

La ferrihidrita se ha preparado por neutralización de una solución de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1,5 M mediante la lenta adición, bajo agitación continua, de una solución de NaOH 2 M, utilizando una relación de volúmenes $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{NaOH}$ de 1:2,25. Transcurrido el proceso de precipitación, la suspensión se ha separado realizando un proceso de centrifugación a 3.000 g durante 20 min. El precipitado obtenido se ha lavado con agua ultrapura hasta la completa eliminación del NaCl, efectuándose posteriormente una última etapa de lavado con etanol (96%). El material así obtenido se ha sometido a un proceso de secado a 70 °C durante 24 h.

El óxido de Al se ha preparado por neutralización de una solución de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1,5 M mediante la lenta adición, bajo agitación continua, de una solución de NaOH 2 M, utilizando una relación de volúmenes $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{NaOH}$ de 1:2. Posteriormente, se ha seguido el mismo procedimiento empleado en la síntesis de la ferrihidrita.

Los diferentes materiales empleados como enmendantes han sido analizados para la determinación de su composición mineralógica y su superficie específica.

La caracterización mineralógica se ha llevado a cabo por DRX, utilizando un difractómetro Philips 1710 y la radiación Cu K α . Los registros se han efectuado en la región angular (2 θ) de 3°-60° a una velocidad de 1° min⁻¹.

La determinación del área superficial de las muestras se ha llevado a cabo empleando el método BET (Bruner-Emmett-Teller) del punto único, utilizando un analizador Micromeritics Flowsorb II 2300.

3.5.2. TRATAMIENTOS DE ESTABILIZACIÓN

Los tratamientos de estabilización se han realizado con suelos pertenecientes a dos de las áreas mineras objeto de estudio. Concretamente, éstos pertenecen a las áreas afectadas por la mina San Antonio y la mina Clara. Los suelos empleados en este estudio corresponden al horizonte superior de los suelos (0-20 cm) localizados en la zona de estudio más próxima a los focos de contaminación.

Los tratamientos de estabilización se han llevado a cabo incorporando a distintas muestras de suelo cantidades crecientes de material enmendante (goethita, ferrihidrita u óxido de Al). Así, se han obtenido mezclas con dosis del 0, 1, 2, 5 y 10% de agente enmendante. Dichas mezclas se han homogeneizado realizando un proceso de agitación de 30 min a 10 rpm por medio de un agitador Heidolph Reax 2. Posteriormente, éstas se han transferido a tiestos

de cultivo, siendo mantenidas al 60-70% de su capacidad de campo durante cuatro semanas. Transcurrido este periodo de tiempo, se ha valorado la eficacia de los tratamientos de estabilización.

3.5.3. EFICACIA DE LOS TRATAMIENTOS DE ESTABILIZACIÓN

La eficacia de los tratamientos de estabilización se ha valorado determinando el contenido móvil de los elementos tóxicos mediante la realización de estudios de lixiviación en sistemas agitados y en columna.

3.5.3.1. Estudios de lixiviación en sistemas agitados

El contenido móvil de los elementos tóxicos en las distintas mezclas obtenidas tras la aplicación de los tratamientos de estabilización se ha determinado por triplicado siguiendo el estándar europeo EN-12457-4 (2002). La aplicación de este estándar se ha llevado a cabo siguiendo de forma idéntica el procedimiento descrito para la determinación del contenido móvil de los elementos tóxicos en los suelos.

El análisis de la concentración de los elementos tóxicos en los extractos derivados de la aplicación de este estándar se ha efectuado por ICP-OES o EAA-AE, dependiendo de su nivel de concentración.

3.5.3.2. Estudios de lixiviación en columna

Los estudios de lixiviación en columna se han realizado con las mezclas obtenidas tras la aplicación de ferrihidrita u óxido de Al como materiales enmendantes en dosis del 0, 1, 2 y 5%.

Estos estudios se han llevado a cabo en tubos de percolación de vidrio de 2,9 cm de diámetro x 15 cm de longitud rellenos con 100 g de suelo (sin enmendar o enmendado con los materiales indicados en las dosis señaladas). Dichas columnas han sido percoladas con 600 mL de agua ultrapura (equivalentes a 700 mm de precipitación anual) en régimen saturado a una velocidad de flujo de 60 mL h⁻¹ por medio de una bomba peristáltica de doble vía. Los lixiviados así obtenidos se han recogido en fracciones sucesivas de 25 mL mediante un colector de fracciones Foxy Jr., ISCO.

El análisis de la concentración de los elementos tóxicos en las diferentes fracciones lixiviadas se ha efectuado por ICP-OES o EAA-AE, dependiendo de su nivel de concentración.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. BARRUECOPARDO

4.1.1. CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA BÁSICA DE LOS SUELOS

Los parámetros derivados de la caracterización fisicoquímica básica de los suelos correspondientes a las diferentes zonas de estudio de esta área minera se indican en las Tablas 4.1 y 4.2.

Los suelos en la zona de la planta de tratamiento (zona B-1) presentan un pH muy ácido, con valores que oscilan en su capa superior en un estrecho rango (4,1-4,9). Los suelos tampoco muestran variaciones importantes en sus niveles de acidez a lo largo del perfil. El contenido de materia orgánica es relativamente bajo, con valores comprendidos entre el 0,21% y el 2,0% en la capa superior de los suelos. Los valores más altos se corresponden con los lugares donde la vegetación es más abundante en esta zona. El contenido total de óxidos de Fe está comprendido en el rango 0,21-2,0% y el de óxidos de Fe amorfos varía en el rango 0,09-1,4%. Los niveles más altos se encuentran en los suelos situados en el entorno de la laguna donde se depositaron lodos durante el periodo de explotación de la mina. La fracción arenosa es, generalmente, la dominante en los suelos, lo que hace que éstos presenten, en general, una textura arenosa o arenosa franca. No obstante, esta fracción resulta ser la minoritaria en los suelos más próximos al lugar de depósito de lodos. En ellos la fracción arcillosa llega a alcanzar valores de en torno al 30%, presentando bajo estas circunstancias una textura franco arcillo-limosa. La capacidad de intercambio catiónico de los suelos varía entre 1,6 y 18,8 cmol(+) kg⁻¹, encontrándose los valores más altos en los suelos más próximos al lugar de depósito de lodos, en correspondencia con su elevada fracción arcillosa.

En la zona situada junto a la escombrera de estériles (zona B-2) el pH de los suelos es igualmente muy ácido, mostrando valores que varían entre 4,3 y 4,9. El contenido de materia orgánica en esta zona es superior, en correspondencia con su mayor cobertura vegetal, alcanzando valores comprendidos en el rango 3,1-9,2% en la capa superior de los suelos. El contenido total de óxidos de Fe varía entre el 0,24% y el 0,50%, encontrándose los niveles más elevados en las capas superiores del suelo contiguo a la escombrera, mientras que el de óxidos de Fe amorfos oscila entre el 0,11% y el 0,26%. La fracción arenosa es la dominante en los suelos de toda esta zona ($\geq 75\%$), dando lugar a suelos de textura franco arenosa o arenosa franca. A pesar del nivel relativamente reducido de fracción arcillosa ($\leq 11\%$) de éstos, su considerable contenido de materia orgánica contribuye a que los valores de su capacidad de intercambio catiónico estén comprendidos entre 3,7 y 11,7 cmol(+) kg⁻¹.

Tabla 4.1. Características fisicoquímicas básicas de los suelos de la zona B-1.

Distancia (m)	Profundidad (cm)	pH	MO (%)	Fe ₂ O ₃ Totales (%)	Fe ₂ O ₃ Amorfos (%)	Arena (%)	Limo (%)	Arcilla (%)	Textura ^a	CIC (cmol(+) kg ⁻¹)
0	0-10	4,9	0,29	0,26	0,09	88,1	6,9	5,0	Ar	2,7
0	10-20	4,9	0,17	0,26	0,14	89,1	5,6	5,3	Ar	2,3
0	20-30	4,9	0,04	0,24	0,10	91,2	4,0	4,8	Ar	1,9
0	30-40	4,9	0,03	0,21	0,11	91,8	3,6	4,6	Ar	1,7
0	40-50	4,8	0,07	0,26	0,14	89,4	5,2	5,4	Ar	2,2
0	50-60	4,8	0,03	0,25	0,12	90,8	4,3	4,9	Ar	1,9
10	0-10	4,1	0,21	0,34	0,11	85,4	9,1	5,5	ArF	2,8
10	10-20	4,3	0,14	0,32	0,15	87,5	7,2	5,3	ArF	2,6
10	20-30	4,3	0,04	0,28	0,12	89,1	5,6	5,3	Ar	2,3
10	30-40	4,1	0,07	0,31	0,13	87,0	7,6	5,4	ArF	2,6
10	40-50	4,0	0,03	0,30	0,14	89,8	5,2	5,0	Ar	2,3
10	50-60	3,7	0,12	0,32	0,16	87,4	6,4	6,2	ArF	2,6
25	0-10	4,1	1,2	0,90	0,75	53,2	31,6	15,2	FAr	8,1
25	10-20	4,2	1,1	0,76	0,62	51,2	34,2	14,6	F	8,3
25	20-30	4,2	1,2	0,70	0,46	64,1	23,5	12,4	FAr	6,2
25	30-40	4,2	0,17	0,32	0,21	81,8	11,1	7,1	ArF	3,0
25	40-50	4,4	0,10	0,22	0,11	91,5	4,1	4,4	Ar	1,6
25	50-60	4,5	0,08	0,24	0,08	91,5	3,9	4,6	Ar	1,7
50	0-10	4,2	2,0	2,0	1,4	17,8	52,4	29,8	FaL	18,8
50	10-20	4,4	1,0	1,9	1,3	12,4	55,0	32,6	FaL	16,7
50	20-30	4,4	0,72	1,8	1,1	12,7	53,8	33,5	FaL	15,8
50	30-40	4,5	1,2	1,4	0,98	14,2	54,2	31,6	FaL	14,7
50	40-50	4,6	0,58	1,3	0,82	19,6	51,3	29,1	FaL	13,6
50	50-60	4,7	1,2	0,88	0,51	42,2	36,2	21,6	F	9,5

^a Ar: Arenoso; F: franco; ArF: Arenoso franco; FAr: Franco arenoso; FaL: franco arcillo-limoso.

Tabla 4.2. Características fisicoquímicas básicas de los suelos de la zona B-2.

Distancia (m)	Profundidad (cm)	pH	MO (%)	Fe ₂ O ₃ Totales (%)	Fe ₂ O ₃ Amorfos (%)	Arena (%)	Limo (%)	Arcilla (%)	Textura ^a	CIC (cmol(+) kg ⁻¹)
0	0-10	4,7	3,1	0,42	0,14	80,2	12,1	7,7	ArF	6,7
0	10-20	4,4	4,8	0,50	0,16	78,1	12,4	9,5	FAr	9,5
0	20-30	4,6	3,2	0,48	0,21	78,2	11,6	10,2	FAr	8,7
0	30-40	4,6	3,3	0,42	0,26	74,9	14,2	11,0	FAr	8,7
0	40-50	4,6	2,5	0,41	0,20	74,5	15,3	10,2	FAr	7,0
0	50-60	4,6	1,2	0,35	0,13	75,4	13,6	11,0	FAr	5,4
50	0-10	4,4	5,1	0,28	0,14	80,2	11,3	8,5	ArF	8,3
50	10-20	4,3	2,9	0,32	0,17	78,7	11,2	10,0	FAr	6,4
50	20-30	4,3	1,8	0,37	0,22	76,9	12,4	10,8	FAr	6,6
50	30-40	4,3	1,5	0,40	0,24	76,9	12,0	11,1	FAr	5,9
50	40-50	4,3	1,1	0,27	0,19	75,2	13,4	11,4	FAr	4,9
50	50-60	4,3	0,64	0,24	0,11	79,7	11,0	9,4	ArF	4,7
100	0-10	4,7	9,2	0,27	0,18	80,7	10,9	8,4	ArF	11,7
100	10-20	4,9	3,2	0,27	0,18	80,2	10,7	9,1	ArF	7,0
100	20-30	4,8	1,6	0,30	0,18	80,3	10,0	9,6	ArF	5,3
100	30-40	4,8	1,3	0,28	0,18	77,6	11,4	11,0	FAr	5,2
100	40-50	4,8	0,57	0,24	0,19	83,3	7,8	8,9	ArF	3,7
100	50-60	4,8	0,41	0,30	0,22	82,2	8,3	9,5	ArF	3,8

^a ArF: Arenoso franco; FAr: franco arenoso.

4.1.2. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA DE LOS SUELOS

De acuerdo con el análisis por difracción de rayos X (Figuras A.1 y A.2 del Anexo A), en las dos diferentes zonas de estudio de esta área los suelos están compuestos principalmente por cuarzo, feldespato potásico y moscovita, junto con cantidades menores de caolinita y montmorillonita. En la zona de la planta de tratamiento (zona B-1), aunque está presente una pequeña escombrera que contiene cantidades importantes de escorodita, no se ha detectado este mineral en las muestras de suelo. Sin embargo, la goethita, producto resultante de la disolución incongruente de la escorodita, sí se ha identificado en ellas en pequeña cantidad. Igualmente, los diagramas de difracción (principalmente los correspondientes a las muestras de suelo situadas en torno a la pequeña laguna donde se depositaron lodos) muestran en la región 20-32° 2θ una banda ancha, indicativa de cantidades importantes de óxidos de Fe amorfos. En la zona situada junto a la escombrera de estériles (zona B-2), además de los materiales silicatados indicados, se ha detectado también goethita en la capa superior del suelo más cercano a dicha escombrera.

4.1.3. CARACTERIZACIÓN AMBIENTAL DE LOS SUELOS

4.1.3.1. Concentración total y soluble de As en los suelos

La concentración total y soluble del As presente en los suelos de la zona B-1 y de la zona B-2 de esta área minera se indica en las Tablas 4.3 y 4.4, respectivamente.

Tabla 4.3. Concentración total y soluble de As en los suelos de la zona B-1.

Distancia (m)	Profundidad (cm)	As total (mg kg ⁻¹)	As soluble (mg kg ⁻¹)
0	0-10	686 ± 26	7,11 ± 0,30
0	10-20	637 ± 15	10,2 ± 0,5
0	20-30	536 ± 1	9,99 ± 0,33
0	30-40	616 ± 2	9,97 ± 0,44
0	40-50	970 ± 52	12,1 ± 0,8
0	50-60	643 ± 7	8,11 ± 0,38
10	0-10	698 ± 16	4,11 ± 0,46
10	10-20	732 ± 1	6,56 ± 0,58
10	20-30	675 ± 14	3,72 ± 0,17
10	30-40	731 ± 6	0,619 ± 0,069
10	40-50	801 ± 3	0,485 ± 0,008
10	50-60	945 ± 12	0,491 ± 0,078
25	0-10	1.847 ± 11	5,79 ± 0,02
25	10-20	1.467 ± 9	4,47 ± 0,38
25	20-30	1.398 ± 31	2,34 ± 0,38
25	30-40	777 ± 6	1,09 ± 0,12
25	40-50	483 ± 5	4,06 ± 0,37
25	50-60	586 ± 14	5,70 ± 0,15
50	0-10	5.329 ± 54	4,02 ± 0,59
50	10-20	5.621 ± 126	3,32 ± 0,30
50	20-30	5.151 ± 104	3,63 ± 0,47
50	30-40	4.261 ± 11	5,64 ± 0,53
50	40-50	3.711 ± 13	6,87 ± 0,36
50	50-60	1.696 ± 5	11,6 ± 0,4

Tabla 4.4. Concentración total y soluble de As en los suelos de la zona B-2.

Distancia (m)	Profundidad (cm)	As total (mg kg ⁻¹)	As soluble (mg kg ⁻¹)
0	0-10	361 ± 10	7,56 ± 0,36
0	10-20	147 ± 4	3,10 ± 0,26
0	20-30	67,4 ± 3,7	1,18 ± 0,04
0	30-40	55,2 ± 2,3	0,216 ± 0,069
0	40-50	60,9 ± 2,8	0,138 ± 0,021
0	50-60	56,6 ± 1,5	0,018 ± 0,004
10	0-10	177 ± 5	3,25 ± 0,22
10	10-20	67,8 ± 0,3	0,203 ± 0,007
10	20-30	46,0 ± 0,1	0,094 ± 0,006
10	30-40	64,7 ± 1,5	0,072 ± 0,008
10	40-50	57,8 ± 2,9	0,030 ± 0,009
10	50-60	56,7 ± 2,4	0,016 ± 0,001
25	0-10	114 ± 2	1,39 ± 0,04
25	10-20	70,7 ± 1,0	0,178 ± 0,012
25	20-30	69,0 ± 2,1	0,087 ± 0,003
25	30-40	70,1 ± 2,2	0,076 ± 0,016
25	40-50	51,0 ± 2,5	0,072 ± 0,004
25	50-60	45,4 ± 1,0	0,074 ± 0,013
50	0-10	88,1 ± 0,1	1,82 ± 0,08
50	10-20	47,4 ± 3,8	0,159 ± 0,024
50	20-30	41,3 ± 1,1	0,096 ± 0,010
50	30-40	46,4 ± 0,4	0,054 ± 0,001
50	40-50	53,9 ± 1,7	0,046 ± 0,006
50	50-60	51,6 ± 1,2	0,044 ± 0,008
75	0-10	77,0 ± 2,8	0,869 ± 0,065
75	10-20	73,1 ± 4,0	0,376 ± 0,097
75	20-30	43,2 ± 2,0	0,098 ± 0,007
75	30-40	28,1 ± 0,5	0,061 ± 0,015
75	40-50	32,8 ± 4,6	0,053 ± 0,000
75	50-60	27,4 ± 3,9	0,054 ± 0,006
100	0-10	91,6 ± 4,1	0,527 ± 0,001
100	10-20	61,2 ± 1,9	0,254 ± 0,010
100	20-30	57,2 ± 0,7	0,190 ± 0,000
100	30-40	67,3 ± 0,5	0,383 ± 0,020
100	40-50	138 ± 0	0,320 ± 0,012
100	50-60	110 ± 3	0,274 ± 0,010

Las concentraciones totales y solubles de As en la zona B-1 se representan en las Figuras 4.1 y 4.2, respectivamente, y las correspondientes a la zona B-2 en las Figuras 4.3 y 4.4.

La concentración total de As encontrada en la zona B-1 indica un elevado nivel de contaminación, con valores que oscilan entre 680 y 5.330 mg kg⁻¹ en la capa superior del suelo. Estas concentraciones superan de forma importante el rango de concentraciones considerado como crítico para el contenido total de As en suelos (20-50 mg kg⁻¹; Kabata-Pendias & Pendias, 1992). A partir de esos valores de concentración se estima que la toxicidad es posible. Asimismo, a lo largo del perfil del suelo se encuentran también contenidos altos de As, con valores más o menos constantes, excepto en los sitios más contaminados en los que se

aprecia un descenso considerable de la concentración con la profundidad. La distribución del As en esta zona está relacionada con la localización de los antiguos trabajos mineros y/o con los vestigios de tales operaciones. Los niveles más altos de As se encuentran en los suelos situados en el entorno de la laguna donde se depositaron lodos durante el periodo de explotación de la mina. Dichos lodos se encontraban enriquecidos en partículas finas de arsenopirita, lo que explica las altas concentraciones de As halladas en esta localización. El resto de la zona de estudio ha resultado principalmente afectada por operaciones de trituración y molienda y por las escombreras de residuos minerales allí localizadas. La distribución horizontal y vertical del As en los suelos de la zona B-1 parece estar relacionada con el contenido de la fracción arcillosa de los suelos. Existe una alta correlación positiva entre la concentración total de As y el contenido de fracción arcillosa ($R = 0,9622$; $p < 0,001$), y, particularmente, entre la concentración total de As y el contenido total de óxidos de Fe ($R = 0,9855$; $p < 0,001$) y el contenido de óxidos de Fe amorfos ($R = 0,9670$; $p < 0,001$).

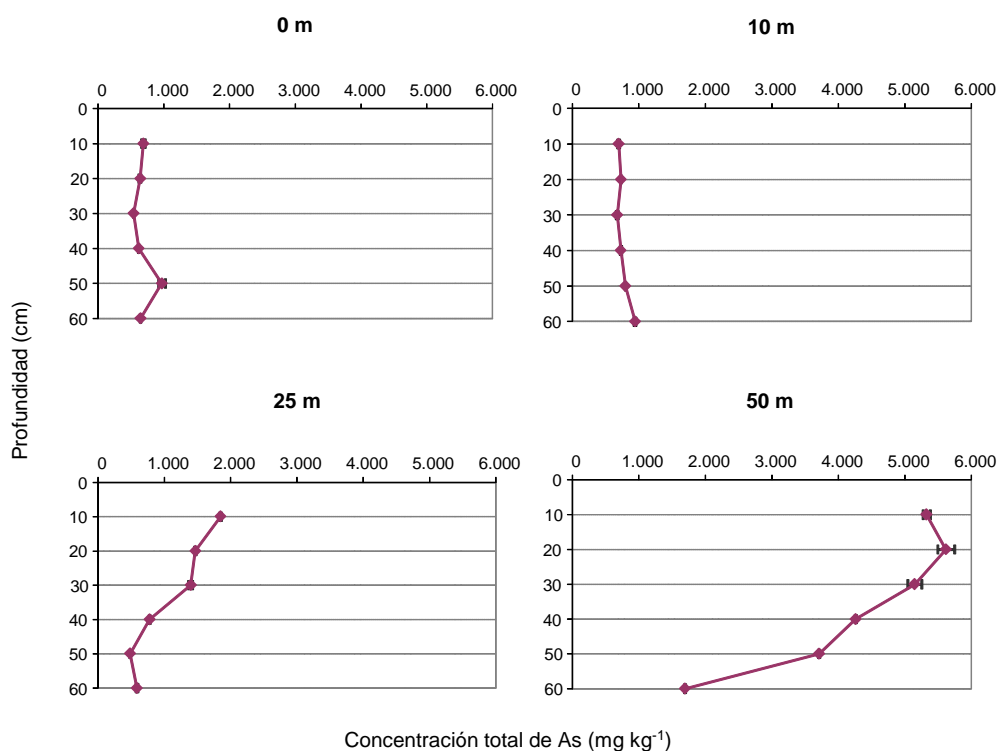


Figura 4.1. Distribución horizontal y vertical de la concentración total de As en los suelos de la zona B-1.

El contenido soluble de As en los suelos de esta zona muestra valores comprendidos en el rango 0,48-12 mg kg⁻¹. Estas altas concentraciones solubles pueden resultar peligrosas para el ecosistema circundante ya que pueden transferirse a sistemas acuáticos por escorrentía o lixiviación. Las concentraciones típicas de As en aguas no contaminadas son $< 10 \mu\text{g L}^{-1}$, y frecuentemente $< 1 \mu\text{g L}^{-1}$ (Smedley & Kinniburgh, 2002). Por otra parte, la concentración de As establecida como límite para el agua potable es de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ (WHO, 2011). Dichos valores son ampliamente superados por las concentraciones de As presentes en

los lixiviados obtenidos a partir de estos suelos ($48-1.200 \mu\text{g L}^{-1}$). Aunque estas concentraciones son preocupantes para el medio ambiente y para la salud humana, representan $< 2\%$ del contenido total de As. Por lo tanto, los riesgos que podrían derivarse del elevado contenido total de As en esta zona aparecen bastante mitigados. La relativa baja movilidad mostrada por el As en esta zona, incluso en los sitios más contaminados, es consistente con la importante presencia de (oxi)hidróxidos de Fe y con el valor de pH de sus suelos (alrededor de 4-5). El arseniato se adsorbe fuertemente en estas fases, reduciendo mucho su movilidad en los suelos ácidos, especialmente a valores de pH en torno a 4 a los que su adsorción es máxima (Pierce & Moore, 1982; García-Sánchez et al., 2002).

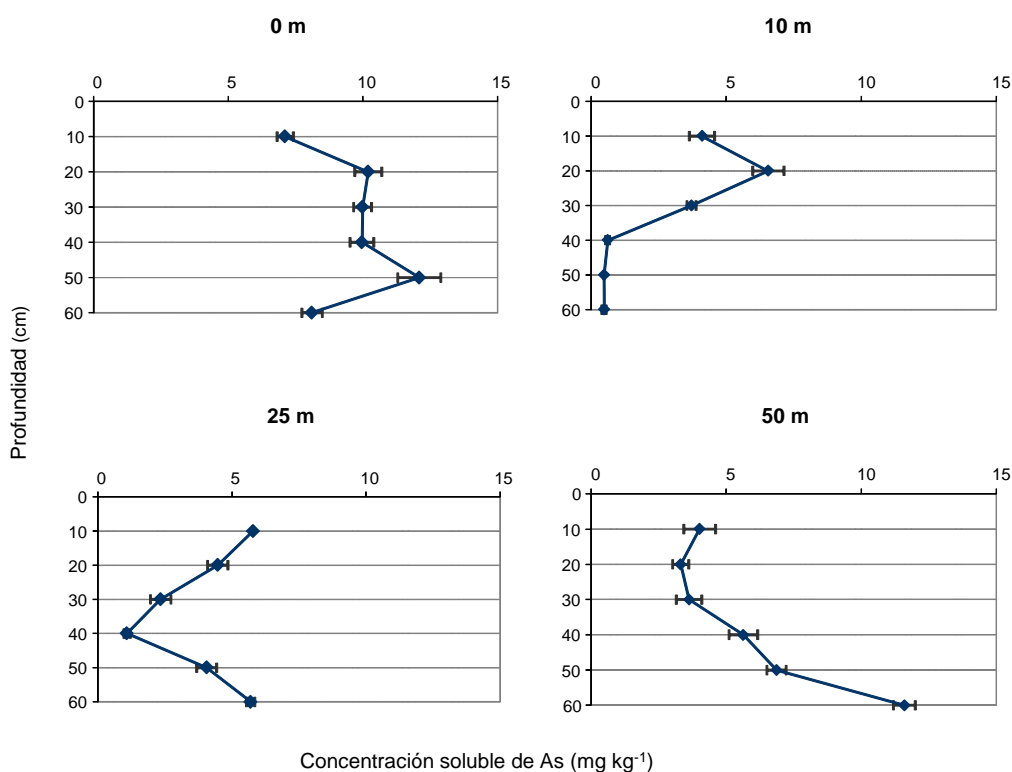


Figura 4.2. Distribución horizontal y vertical de la concentración soluble de As en los suelos de la zona B-1.

El contenido total de As en los suelos de la zona B-2, aunque normalmente supera los valores correspondientes al rango crítico de concentraciones, muestra niveles mucho más bajos que los encontrados en la zona B-1. Concretamente, en la capa superior de los suelos tales concentraciones varían entre 70 y 370 mg kg^{-1} . Los valores más elevados corresponden a los suelos próximos a la escombrera, mostrando una tendencia decreciente con el incremento de la distancia a la misma. Igualmente, las concentraciones totales de As también disminuyen con la profundidad. La distribución horizontal y vertical del As en esta zona parece estar relacionada con la distancia a la escombrera. El contenido soluble de As oscila entre $0,01$ y $7,6 \text{ mg kg}^{-1}$, mostrando los valores más altos en las capas superiores del suelo más cercano a la

escombrera. La movilidad del As en esta zona también es relativamente baja, con valores máximos situados alrededor del 2% del contenido total.

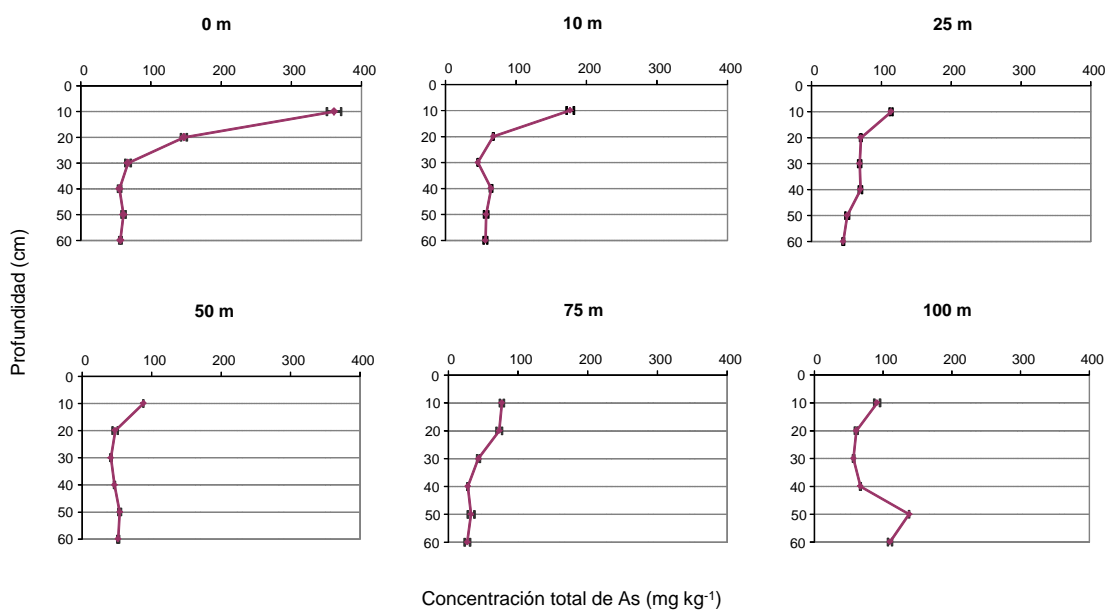


Figura 4.3. Distribución horizontal y vertical de la concentración total de As en los suelos de la zona B-2.

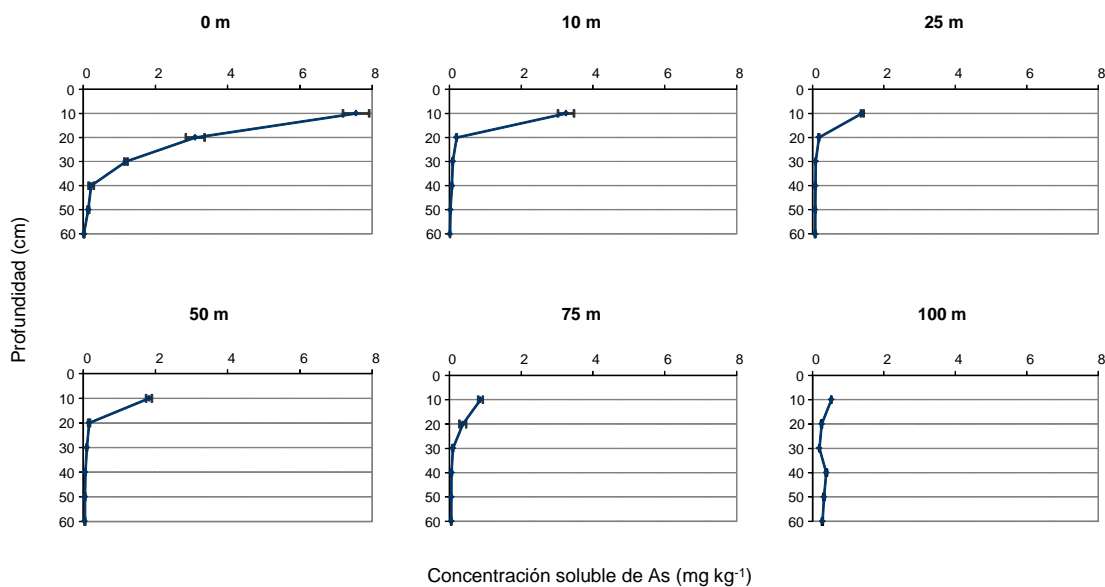


Figura 4.4. Distribución horizontal y vertical de la concentración soluble de As en los suelos de la zona B-2.

4.1.3.2. Distribución de As entre las fracciones del suelo

4.1.3.2.1. Protocolo BCR modificado

La concentración de As en esta área minera en las fracciones soluble en ácido, reducible, oxidable y residual de los suelos determinada de acuerdo con el protocolo BCR

modificado (Rauret et al., 1999) se indica en las Tablas 4.5 y 4.6. Su correspondiente distribución en dichas fracciones se refleja en las Figuras 4.5 y 4.6.

En la zona B-1 el As se encuentra principalmente en la fracción reducible, alcanzando proporciones comprendidas en el rango 40-65%. En la fracción residual se localizan también importantes niveles de As, mostrando valores que varían entre el 30% y el 46%. La presencia de As en las fracciones soluble en ácido y oxidable es bastante reducida (1-11% y 1-8%, respectivamente). La prioritaria distribución de As en la fracción reducible ratifica el importante papel que juegan los (oxihidr)óxidos de Fe en la inmovilización del As en esta zona de alta contaminación. El mayor riesgo de movilización y dispersión de As a otros puntos del ecosistema tendrá lugar, por lo tanto, bajo cambios ambientales que conlleven una evolución hacia condiciones reductoras. Bajo estas condiciones se disuelven fácilmente los (oxihidr)óxidos de Fe amorfos o poco cristalinos, con la consiguiente liberación del As retenido en ellos, mientras que los compuestos cristalinos son más resistentes a tal disolución (Keon et al., 2001). Existe una alta correlación positiva entre el As liberado bajo condiciones reductoras y el contenido de óxidos de Fe amorfos de estos suelos ($R = 0,9604$; $p < 0,001$).

Tabla 4.5. Concentración de As en las fracciones soluble en ácido, reducible, oxidable y residual de los suelos de la zona B-1.

Distancia (m)	Profundidad (cm)	Fracción soluble en ácido	Fracción reducible	Fracción oxidable	Fracción residual
		As (mg kg ⁻¹)	As (mg kg ⁻¹)	As (mg kg ⁻¹)	As (mg kg ⁻¹)
0	0-10	39,4 ± 3,0	260 ± 9	31,9 ± 4,5	272 ± 2
0	10-20	39,7 ± 0,9	254 ± 4	19,3 ± 0,5	194 ± 24
0	20-30	41,9 ± 7,7	241 ± 28	21,4 ± 5,5	186 ± 43
0	30-40	43,0 ± 0,9	301 ± 13	21,5 ± 1,7	166 ± 14
0	40-50	56,8 ± 5,1	352 ± 15	60,2 ± 8,5	306 ± 28
0	50-60	55,6 ± 0,9	364 ± 6	22,8 ± 3,6	193 ± 32
10	0-10	64,4 ± 0,3	333 ± 8	12,0 ± 4,0	253 ± 6
10	10-20	62,1 ± 0,1	341 ± 5	18,0 ± 4,0	248 ± 8
10	20-30	57,2 ± 1,2	325 ± 10	15,4 ± 1,5	249 ± 33
10	30-40	64,7 ± 1,1	387 ± 7	20,9 ± 3,7	206 ± 36
10	40-50	61,8 ± 6,0	454 ± 28	57,6 ± 2,8	291 ± 20
10	50-60	74,7 ± 1,1	573 ± 30	16,8 ± 0,4	284 ± 3
25	0-10	81,9 ± 3,1	960 ± 3	71,7 ± 6,2	666 ± 28
25	10-20	78,1 ± 0,2	797 ± 2	48,4 ± 1,1	594 ± 8
25	20-30	90,2 ± 2,8	758 ± 69	32,3 ± 4,7	510 ± 2
25	30-40	68,6 ± 4,7	373 ± 32	28,7 ± 8,7	256 ± 25
25	40-50	40,0 ± 0,1	178 ± 2	23,7 ± 5,9	171 ± 42
25	50-60	47,5 ± 1,7	175 ± 12	13,4 ± 2,9	201 ± 3
50	0-10	73,4 ± 0,3	3.183 ± 120	198 ± 2	1.734 ± 40
50	10-20	142 ± 2	3.622 ± 12	84,5 ± 11,3	1.771 ± 18
50	20-30	162 ± 2	3.214 ± 80	75,5 ± 3,2	1.576 ± 57
50	30-40	154 ± 7	2.679 ± 122	74,4 ± 6,2	1.332 ± 54
50	40-50	147 ± 6	2.238 ± 118	49,6 ± 6,2	1.164 ± 72
50	50-60	98,3 ± 1,5	1.042 ± 78	41,0 ± 3,2	543 ± 19

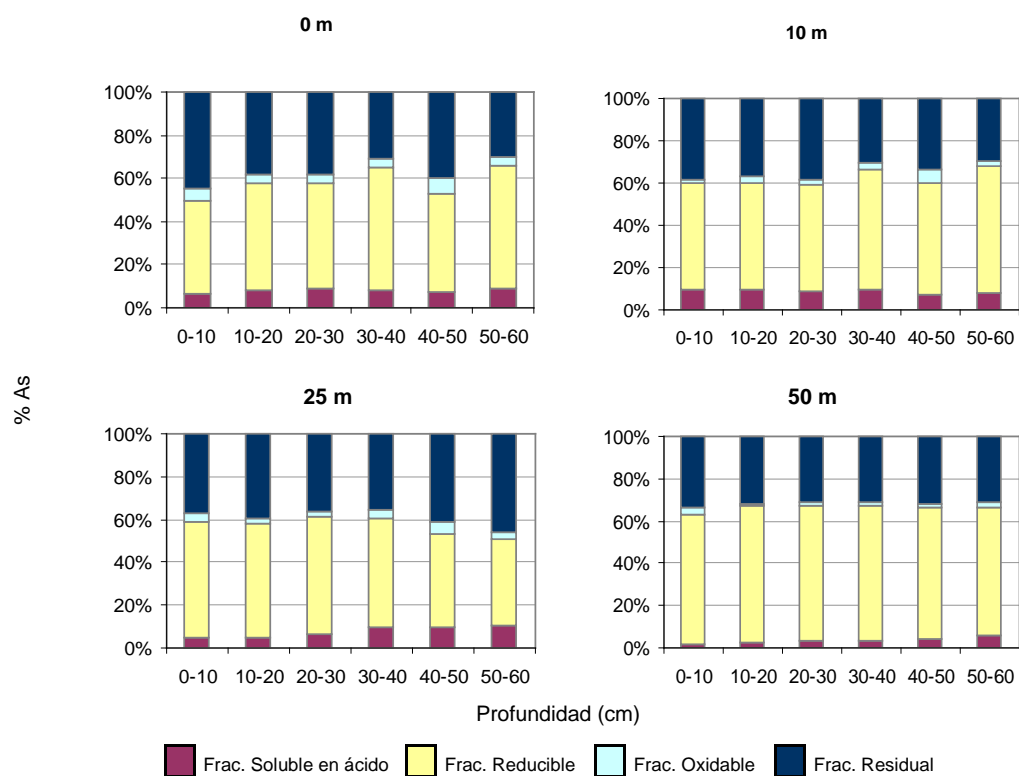


Figura 4.5. Distribución de As en las fracciones soluble en ácido, reducible, oxidable y residual de los suelos de la zona B-1.

En la zona B-2 el As se distribuye mayoritariamente en la fracción residual, mostrando valores que oscilan entre el 45% y el 82%. En la fracción reducible también se encuentran importantes niveles de As, alcanzando proporciones incluidas en el rango 13-40%. La presencia de As en las fracciones soluble en ácido y oxidable es igualmente bastante reducida (1-11% y < 9%, respectivamente) en esta zona. Los cambios ambientales que impliquen una evolución hacia condiciones reductoras son también en este caso los que suponen un mayor riesgo de movilización de As.

La diferente distribución de As en ambas zonas está principalmente relacionada con su específica localización en el área objeto de estudio. La zona B-1 se corresponde con la localización de la planta de tratamiento, mientras que la zona B-2 está situada junto a la escombrera de estériles, a bastante distancia de la ubicación de la planta de tratamiento (> 0,5 km). En la zona B-1 se han generado importantes cantidades de residuos con alto contenido de arsenopirita que han sido expuestos a procesos naturales de meteorización. En los suelos se ha encontrado goethita y óxidos de Fe amorfos como principales productos de alteración de este mineral. En estas fases se ha retenido el As liberado en los procesos de meteorización de la arsenopirita, lo que hace aumentar de forma importante la distribución de As en la fracción reducible de los suelos. La zona B-2 está menos impactada por las actividades mineras, particularmente por los procesos de beneficio de minerales. Por lo tanto, la contribución del As antropogénico en esta zona es más reducida.

Tabla 4.6. Concentración de As en las fracciones soluble en ácido, reducible, oxidable y residual de los suelos de la zona B-2.

Distancia (m)	Profundidad (cm)	Fracción soluble en ácido	Fración reducible	Fración oxidable	Fración residual
		As (mg kg ⁻¹)	As (mg kg ⁻¹)	As (mg kg ⁻¹)	As (mg kg ⁻¹)
0	0-10	41,4 ± 1,2	139 ± 2	22,4 ± 0,9	180 ± 24
0	10-20	10,8 ± 0,8	59,8 ± 4,8	10,7 ± 0,6	66,7 ± 6,9
0	20-30	1,44 ± 0,16	18,4 ± 0,1	6,42 ± 1,48	53,7 ± 2,5
0	30-40	1,80 ± 0,37	9,29 ± 0,17	4,35 ± 0,67	52,8 ± 5,2
0	40-50	1,14 ± 0,19	10,7 ± 0,9	1,30 ± 0,85	59,5 ± 6,5
0	50-60	2,46 ± 0,33	15,2 ± 1,1	1,78 ± 0,71	48,6 ± 2,3
50	0-10	4,50 ± 1,43	23,9 ± 4,1	6,70 ± 1,19	65,3 ± 6,0
50	10-20	2,20 ± 0,84	10,1 ± 0,8	1,60 ± 0,39	42,2 ± 4,3
50	20-30	1,82 ± 0,76	7,86 ± 0,43	1,49 ± 0,66	40,0 ± 9,1
50	30-40	1,21 ± 0,73	8,58 ± 0,92	2,19 ± 1,07	41,9 ± 6,1
50	40-50	0,910 ± 0,248	11,7 ± 2,0	0,450 ± 0,166	50,7 ± 0,8
50	50-60	2,34 ± 0,65	9,41 ± 0,34	0,003 ± 0,002	47,8 ± 9,0
100	0-10	5,18 ± 1,08	29,7 ± 0,5	9,40 ± 1,11	64,0 ± 6,2
100	10-20	2,35 ± 0,44	20,2 ± 0,6	2,93 ± 0,69	44,3 ± 4,8
100	20-30	3,12 ± 0,46	21,1 ± 2,2	2,42 ± 1,00	37,6 ± 4,9
100	30-40	3,13 ± 0,46	23,2 ± 0,8	2,03 ± 0,47	44,6 ± 8,9
100	40-50	7,41 ± 0,93	36,8 ± 3,4	0,016 ± 0,011	110 ± 27
100	50-60	5,94 ± 0,98	34,5 ± 1,1	2,83 ± 1,12	76,2 ± 12,5

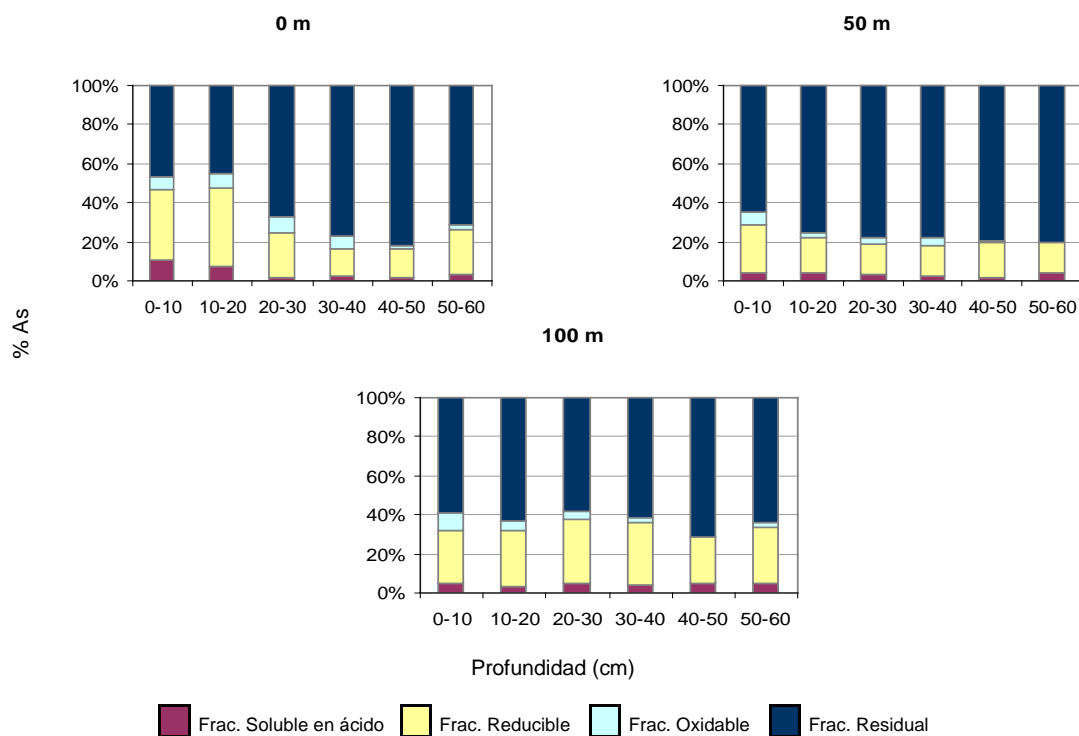


Figura 4.6. Distribución de As en las fracciones soluble en ácido, reducible, oxidable y residual de los suelos de la zona B-2.

4.1.3.2.2. Extracción secuencial específica para el As

La concentración de As en las distintas fracciones del suelo de la zona B-1 de esta área minera según el procedimiento establecido por Wenzel et al. (2001) se indica en la Tabla 4.7. Su correspondiente distribución en tales fracciones se refleja en la Figura 4.7.

De acuerdo con esta extracción secuencial, en la zona B-1 la distribución de As en la fracción residual alcanza proporciones comprendidas entre el 11% y el 48%. La primera extracción, que moviliza el As fácilmente intercambiable, libera niveles muy pequeños de As ($\leq 0,5\%$). La formación de complejos de esfera externa, fácilmente reversibles por acción del sulfato, supone el principal mecanismo de unión entre el arsenito y los (oxihidr)óxidos amorfos de Al, e igualmente contribuye en la adsorción del arsenito en los (oxihidr)óxidos amorfos o poco cristalinos de Fe y en los cristalinos de Al (Arai et al., 2001; Goldberg & Johnston, 2001). El As liberado en la segunda extracción, que moviliza el As adsorbido específicamente, alcanza proporciones dentro del rango 5-14%. El fosfato, a diferencia del sulfato, compite muy eficazmente con el arseniato por los lugares de adsorción, provocando una importante disminución de su adsorción en diferentes componentes del suelo (Thanabalasingam & Pickering, 1986; Xu et al., 1988; Manning & Goldberg, 1996a, 1996b; Wilkie & Hering, 1996; Jain & Loeppert, 2000). En los suelos de esta zona de estudio se han encontrado altas correlaciones positivas entre la concentración de As liberada en esta segunda extracción y el contenido de óxidos de Fe amorfos y cristalinos ($R = 0,9598$ ($p < 0,001$) y $0,9529$ ($p < 0,001$), respectivamente), el contenido de óxidos de Al amorfos y cristalinos (Tabla 4.8) ($R = 0,9276$ ($p < 0,001$) y $0,9137$ ($p < 0,001$), respectivamente) y el contenido de arcilla ($R = 0,9697$ ($p < 0,001$)). Una correlación inferior se establece entre dicho As y el contenido de materia orgánica ($R = 0,7009$ ($p < 0,001$)) en los suelos. El As liberado en la tercera y en la cuarta extracción alcanza proporciones comprendidas, respectivamente, en los rangos 29-58% y 8-28%. En estas dos extracciones se disuelven de forma sucesiva los (oxihidr)óxidos de Fe y Al amorfos o poco cristalinos y los (oxihidr)óxidos de Fe y Al cristalinos. Por lo tanto, estas extracciones movilizan, además del As no liberado previamente de estas fases, el As ocluido en ellas durante el proceso de precipitación de las mismas. Se obtienen altas correlaciones positivas entre la concentración de As liberada en la tercera extracción y el contenido de óxidos de Fe y Al amorfos ($R = 0,9653$ ($p < 0,001$) y $0,9370$ ($p < 0,001$), respectivamente) y la concentración de As liberada en la cuarta extracción y el contenido de óxidos de Fe y Al cristalinos ($R = 0,9370$ ($p < 0,001$) y $0,9009$ ($p < 0,001$), respectivamente).

Tabla 4.7. Concentración de As en las fracciones de los suelos de la zona B-1.

Distancia (m)	Profundidad (cm)	Fracción 1 ^a	Fracción 2 ^a	Fracción 3 ^a	Fracción 4 ^a	Fracción 5 ^a
		As (mg kg ⁻¹)	As (mg kg ⁻¹)	As (mg kg ⁻¹)	As (mg kg ⁻¹)	As (mg kg ⁻¹)
0	0-10	1,25 ± 0,08	31,6 ± 1,1	195 ± 4	147 ± 7	190 ± 3
0	10-20	1,08 ± 0,05	35,1 ± 3,7	212 ± 24	129 ± 8	158 ± 7
0	20-30	0,897 ± 0,010	38,7 ± 3,7	241 ± 14	119 ± 5	52,1 ± 6,5
0	30-40	0,835 ± 0,075	42,0 ± 3,4	309 ± 40	149 ± 19	96,0 ± 9,8
0	40-50	1,11 ± 0,02	49,1 ± 1,2	334 ± 28	101 ± 3	294 ± 35
0	50-60	1,08 ± 0,05	47,1 ± 0,6	259 ± 10	165 ± 5	134 ± 17
10	0-10	1,92 ± 0,02	55,2 ± 1,9	251 ± 6	123 ± 1	136 ± 3
10	10-20	1,42 ± 0,08	59,8 ± 0,3	290 ± 1	116 ± 4	125 ± 17
10	20-30	1,08 ± 0,07	50,7 ± 0,5	278 ± 38	112 ± 3	119 ± 2
10	30-40	1,11 ± 0,06	59,8 ± 1,7	268 ± 12	118 ± 12	135 ± 6
10	40-50	0,890 ± 0,014	66,7 ± 1,9	303 ± 1	117 ± 9	184 ± 23
10	50-60	1,08 ± 0,06	85,2 ± 2,0	459 ± 34	136 ± 8	119 ± 3
25	0-10	7,71 ± 0,50	192 ± 0	727 ± 42	153 ± 9	392 ± 9
25	10-20	5,55 ± 0,30	138 ± 2	562 ± 16	135 ± 10	373 ± 2
25	20-30	2,85 ± 0,24	159 ± 13	531 ± 13	164 ± 13	344 ± 7
25	30-40	1,14 ± 0,02	74,7 ± 0,4	243 ± 11	136 ± 9	178 ± 27
25	40-50	0,714 ± 0,020	34,7 ± 2,4	116 ± 6	77,2 ± 6,5	158 ± 7
25	50-60	0,497 ± 0,176	43,9 ± 4,5	142 ± 10	65,6 ± 6,0	225 ± 21
50	0-10	9,43 ± 0,51	631 ± 9	2.209 ± 40	441 ± 12	1.793 ± 15
50	10-20	5,17 ± 0,50	703 ± 7	2.218 ± 17	504 ± 8	1.882 ± 13
50	20-30	4,49 ± 0,43	676 ± 8	2.077 ± 22	478 ± 15	1.760 ± 33
50	30-40	4,17 ± 0,39	538 ± 9	1.770 ± 48	447 ± 7	1.280 ± 25
50	40-50	4,24 ± 0,22	468 ± 28	1.495 ± 19	405 ± 6	1.035 ± 42
50	50-60	2,51 ± 0,40	209 ± 23	684 ± 8	231 ± 4	423 ± 9

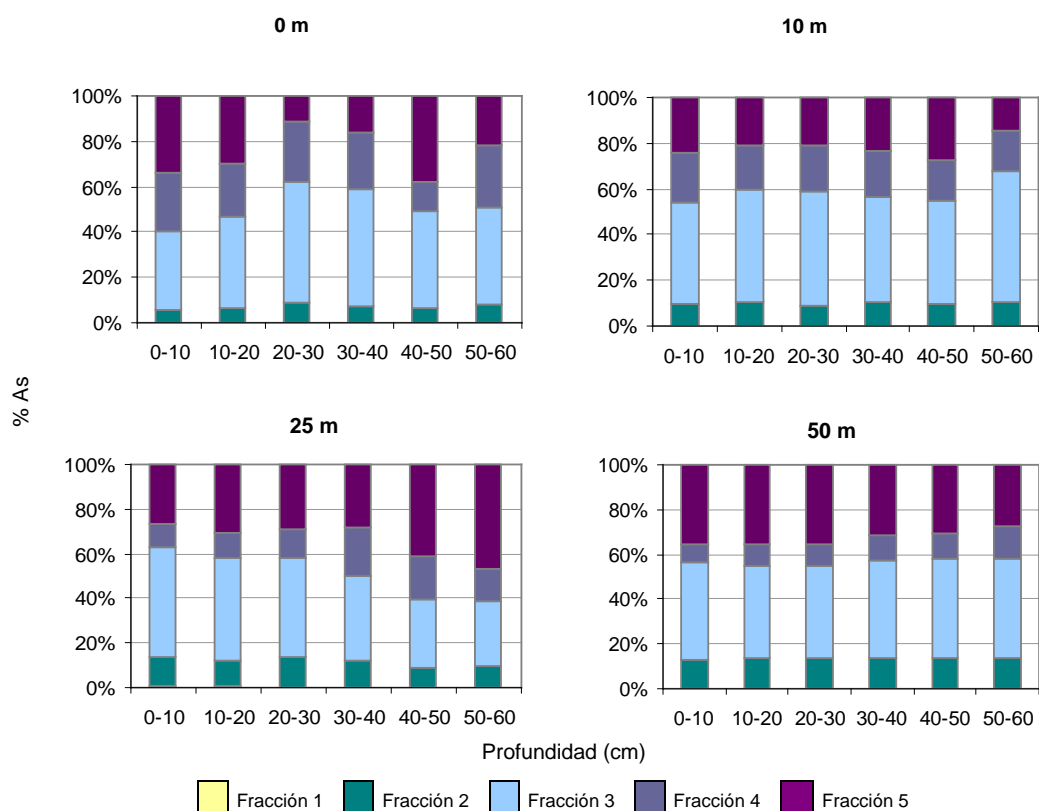


Figura 4.7. Distribución de As en las diferentes fracciones de los suelos de la zona B-1.

Tabla 4.8. Contenido de óxidos de Al amorfos y cristalinos en los suelos de la zona B-1.

Distancia (m)	Profundidad (cm)	Al ₂ O ₃ Amorfos (%) ^a	Al ₂ O ₃ Cristalinos (%) ^b
0	0-10	0,01	0,03
0	10-20	0,01	0,03
0	20-30	0,01	0,02
0	30-40	0,01	0,02
0	40-50	0,01	0,02
0	50-60	0,01	0,02
10	0-10	0,01	0,02
10	10-20	0,01	0,02
10	20-30	0,01	0,02
10	30-40	0,02	0,03
10	40-50	0,01	0,02
10	50-60	0,01	0,02
25	0-10	0,04	0,05
25	10-20	0,04	0,05
25	20-30	0,04	0,04
25	30-40	0,02	0,02
25	40-50	0,01	0,02
25	50-60	0,01	0,02
50	0-10	0,13	0,10
50	10-20	0,08	0,08
50	20-30	0,08	0,07
50	30-40	0,08	0,08
50	40-50	0,07	0,08
50	50-60	0,07	0,07

^a Derivado de la concentración de Al liberada a partir de la 3^a extracción.

^b Derivado de la concentración de Al liberada a partir de la 4^a extracción.

La concentración de As en las distintas fracciones del suelo de la zona B-2 de esta área minera según el procedimiento establecido por Wenzel et al. (2001) se indica en la Tabla 4.9. Su correspondiente distribución en tales fracciones se refleja en la Figura 4.8.

En la zona B-2 el As se distribuye principalmente en la fracción residual, llegando a proporciones que varían entre el 29% y el 53%. El As fácilmente intercambiable representa niveles muy pequeños (< 1%), mientras que el As adsorbido específicamente alcanza valores que oscilan entre el 3% y el 16%. El As liberado en la disolución sucesiva de los (oxihidr)óxidos de Fe y Al amorfos o poco cristalinos y los (oxihidr)óxidos de Fe y Al cristalinos alcanza proporciones comprendidas, respectivamente, en los rangos 19-39% y 12-29%.

El As más susceptible de ser movilizado bajo diferentes condiciones ambientales, tales como cambios en la fuerza iónica, incorporación de aniones competidores y cambios ambientales que conlleven una evolución hacia condiciones reductoras, es el liberado en las tres primeras extracciones. Los (oxihidr)óxidos de Fe cristalinos son, en general, más recalcitrantes que los amorfos, siendo su disolución reductiva bastante menos probable que la de estos últimos (Keon et al., 2001). De acuerdo con esto, en la zona B-1 el As más susceptible de ser movilizado alcanza valores de alrededor del 40-65% del As total, mientras que en la zona B-2 representa el 20-50% del As total.

Tabla 4.9. Concentración de As en las fracciones de los suelos de la zona B-2.

Distancia (m)	Profundidad (cm)	Fracción 1 ^a	Fracción 2 ^a	Fracción 3 ^a	Fracción 4 ^a	Fracción 5 ^a
		As (mg kg ⁻¹)	As (mg kg ⁻¹)	As (mg kg ⁻¹)	As (mg kg ⁻¹)	As (mg kg ⁻¹)
0	0-10	2,22 ± 0,16	23,0 ± 0,5	78,6 ± 2,5	65,7 ± 0,3	122 ± 11
0	10-20	1,09 ± 0,07	18,2 ± 0,7	35,9 ± 0,8	19,7 ± 0,8	42,9 ± 2,6
0	20-30	0,363 ± 0,040	7,18 ± 0,03	18,3 ± 1,1	13,1 ± 0,6	16,3 ± 0,2
0	30-40	0,074 ± 0,033	3,16 ± 0,17	11,9 ± 1,3	9,70 ± 0,23	20,0 ± 6,0
0	40-50	0,051 ± 0,003	4,24 ± 0,37	11,3 ± 0,1	12,1 ± 0,6	29,3 ± 4,2
0	50-60	0,034 ± 0,009	4,15 ± 0,91	10,1 ± 0,9	14,8 ± 0,2	22,7 ± 6,2
50	0-10	0,709 ± 0,005	8,55 ± 0,99	22,6 ± 1,1	16,7 ± 0,5	25,6 ± 0,5
50	10-20	0,104 ± 0,004	4,40 ± 1,17	10,9 ± 0,2	10,1 ± 1,1	12,9 ± 0,3
50	20-30	0,023 ± 0,003	2,42 ± 0,36	9,57 ± 0,66	8,49 ± 0,54	14,6 ± 2,9
50	30-40	0,008 ± 0,007	2,74 ± 0,49	11,9 ± 0,6	9,02 ± 1,24	13,4 ± 2,1
50	40-50	0,064 ± 0,001	4,16 ± 0,18	11,1 ± 0,5	9,71 ± 0,50	18,0 ± 0,5
50	50-60	0,055 ± 0,001	3,42 ± 0,35	8,67 ± 1,03	10,8 ± 0,1	20,1 ± 2,1
100	0-10	0,343 ± 0,034	5,65 ± 0,93	25,5 ± 0,4	15,6 ± 0,2	34,2 ± 0,2
100	10-20	0,098 ± 0,019	3,28 ± 0,08	16,0 ± 0,6	8,50 ± 1,86	21,8 ± 4,0
100	20-30	0,138 ± 0,008	4,83 ± 0,35	17,8 ± 0,4	7,97 ± 1,70	18,7 ± 5,2
100	30-40	0,238 ± 0,014	6,22 ± 0,31	21,6 ± 1,3	8,26 ± 0,30	20,4 ± 2,4
100	40-50	0,192 ± 0,011	4,60 ± 0,58	31,8 ± 2,9	18,9 ± 2,1	61,2 ± 3,5
100	50-60	0,172 ± 0,006	5,15 ± 1,34	33,4 ± 1,7	12,2 ± 0,7	46,0 ± 0,9

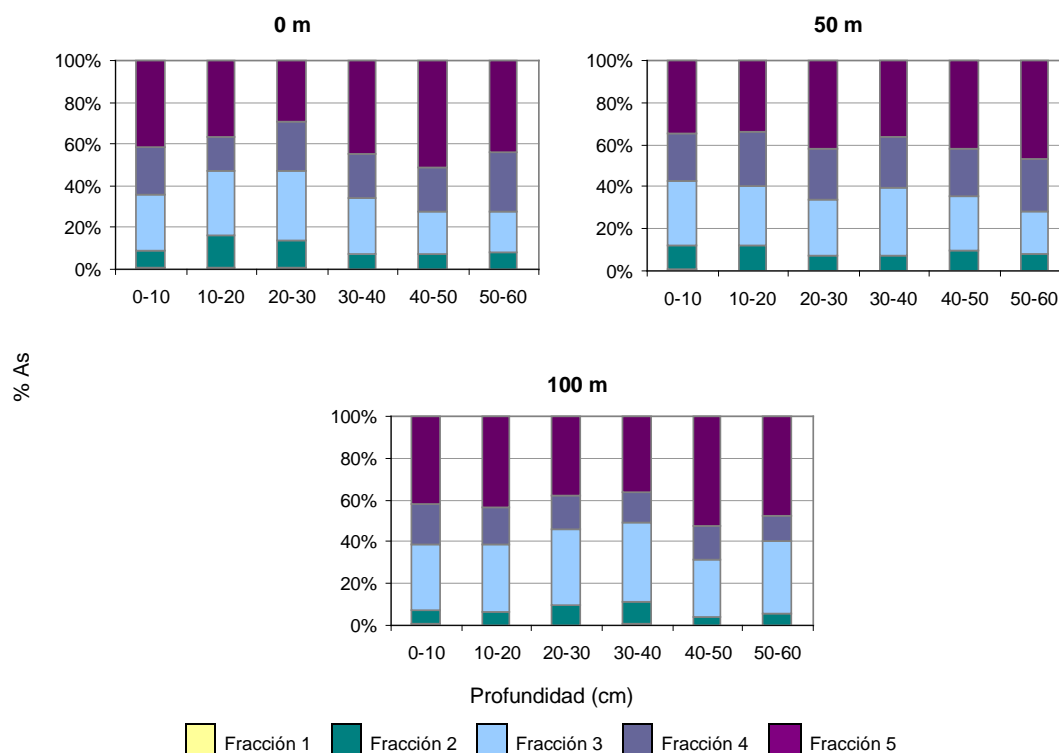


Figura 4.8. Distribución de As en las diferentes fracciones de los suelos de la zona B-2.

4.1.4. ESTUDIO DE LA VEGETACIÓN TOLERANTE

El contenido de As en los tejidos aéreos y en las raíces de las diferentes especies de plantas recolectadas en la zona B-1 y en la zona B-2 se indica en las Tablas 4.10 y 4.11, respectivamente. Igualmente, dicho contenido se representa en las Figuras 4.9 y 4.10 para las especies de plantas muestreadas en la zona B-1 y en las Figuras 4.11 y 4.12 para las muestreadas en la zona B-2. Los factores de bioacumulación y translocación también se incluyen en las tablas indicadas.

La mayoría de las especies recolectadas en la zona B-1 muestran en sus partes aéreas contenidos de As similares a los típicamente encontrados en plantas terrestres ($< 10 \text{ mg kg}^{-1}$; Matschullat, 2000). Estos contenidos varían entre 0,1 y $7,5 \text{ mg kg}^{-1}$, excepto en los especímenes de algunas especies presentes en los sitios altamente contaminados. Éstos muestran concentraciones superiores, pero en cualquier caso inferiores a 70 mg kg^{-1} . Los FB_{total} para los tejidos aéreos de todas las especies muestran valores muy bajos (3×10^{-5} - 4×10^{-2}), mientras que los correspondientes $\text{FB}_{\text{soluble}}$ oscilan entre 0,02 y 17,1. Los contenidos de As en las raíces de las plantas están comprendidos en el rango $2,2$ - 3.164 mg kg^{-1} . Estos valores extremos corresponden a las especies *Lavandula stoechas* L. y *Scirpus holoschoenus* L., respectivamente. Los valores de los FB_{total} obtenidos para las raíces de las plantas varían entre 0,002 y 1,5 y los correspondientes $\text{FB}_{\text{soluble}}$ oscilan entre 0,31 y 787. En ambos casos son valores muy superiores a los obtenidos para las partes aéreas de las plantas. Los FT presentan valores incluidos en el rango 0,001-1,38, siendo para la mayoría de las especies < 1 . Los valores más bajos corresponden generalmente a las especies *Scirpus holoschoenus* L., *Salix atrocinerea* Brot. y *Agrostis castellana* (Boiss. & Reut.).

Todas las especies de plantas recolectadas en la zona B-2 presentan en sus tejidos aéreos concentraciones de As $< 6,5 \text{ mg kg}^{-1}$. Los correspondientes FB_{total} muestran valores comprendidos en el rango 1×10^{-4} - 6×10^{-2} , mientras que los $\text{FB}_{\text{soluble}}$ varían entre 0,003 y 7,5. *Digitalis thapsi* L. es la especie para la que se obtienen en ambos casos los valores más altos. Los contenidos de As en las raíces de las plantas son relativamente bajos, variando entre 0,09 y $27,6 \text{ mg kg}^{-1}$. *Holcus mollis* L. es la única especie que muestra concentraciones $> 10 \text{ mg kg}^{-1}$. Los valores de FB_{total} obtenidos para las raíces de las plantas están comprendidos en el rango 0,001-0,08 y los correspondientes $\text{FB}_{\text{soluble}}$ oscilan entre 0,12 y 3,7. Los valores máximos de estos rangos son muy inferiores a los obtenidos para las especies de la zona B-1. Los FT presentan valores incluidos en el rango 0,01-5,5. Las especies *Rosa canina* L., *Lavandula stoechas* L. y *Digitalis thapsi* L. son las plantas que muestran una tendencia general de mayor capacidad de translocación.

Tabla 4.10. Contenido de As en las plantas de la zona B-1 y factores de bioacumulación y translocación.

		As (mg kg ⁻¹)	FB _{total}	FB _{soluble}	FT
0 m					
<i>Agrostis castellana</i> (Boiss. & Reut.)	raíces	44,5 ± 6,2	0,065	6,26	
	zonas aéreas	4,11 ± 0,15	0,0060	0,578	0,092
<i>Anarrhinum bellidifolium</i> (L.) Willd.	raíces	9,97 ± 0,01	0,014	1,40	
	zonas aéreas	4,68 ± 0,20	0,0068	0,658	0,469
<i>Andryala ragusina</i> L.	raíces	3,63 ± 0,17	0,0053	0,511	
	zonas aéreas	3,42 ± 1,70	0,0050	0,482	0,943
<i>Cytisus scoparius</i> (L.) Link.	raíces	5,63 ± 1,52	0,0082	0,791	
	tallos	2,91 ± 0,53	0,0042	0,409	0,517
	hojas	7,54 ± 0,14	0,011	1,06	1,34
<i>Cytisus striatus</i> (Hill) Rothm.	raíces	40,1 ± 13,9	0,058	5,64	
	tallos	1,90 ± 0,25	0,0028	0,267	0,047
	hojas	4,14 ± 0,18	0,0060	0,582	0,103
<i>Daphne gnidium</i> L.	raíces	10,5 ± 0,5	0,015	1,48	
	tallos	1,27 ± 0,03	0,0018	0,178	0,121
	hojas	1,31 ± 0,03	0,0019	0,184	0,124
<i>Lavandula stoechas</i> L.	raíces	2,22 ± 0,52	0,0032	0,312	
	tallos	2,17 ± 0,01	0,0032	0,305	0,978
	hojas	3,06 ± 1,09	0,0045	0,431	1,38
<i>Rubus idaeus</i> L.	raíces	30,4 ± 10,2	0,044	4,27	
	tallos	3,76 ± 0,62	0,0055	0,529	0,124
	hojas	6,47 ± 1,46	0,0094	0,910	0,213
<i>Salix atrocinerea</i> Brot.	raíces	116 ± 3	0,169	16,3	
	tallos	0,833 ± 0,081	0,0012	0,117	0,007
	hojas	0,111 ± 0,021	0,0002	0,016	0,001
10 m					
<i>Agrostis castellana</i> (Boiss. & Reut.)	raíces	168 ± 11	0,241	40,9	
	zonas aéreas	2,57 ± 1,01	0,0037	0,625	0,015
<i>Anarrhinum bellidifolium</i> (L.) Willd.	raíces	7,45 ± 0,17	0,010	1,81	
	zonas aéreas	3,52 ± 0,02	0,0050	0,857	0,473
<i>Andryala ragusina</i> L.	raíces	9,51 ± 0,79	0,014	2,31	
	zonas aéreas	2,49 ± 0,64	0,0036	0,606	0,262
<i>Genista scorpius</i> (L.) DC.	raíces	6,37 ± 1,52	0,0091	1,55	
	tallos	1,29 ± 0,13	0,0019	0,314	0,203
	hojas	1,47 ± 0,20	0,0021	0,358	0,231
<i>Rubus idaeus</i> L.	raíces	4,97 ± 1,54	0,0071	1,21	
	tallos	0,408 ± 0,162	0,0006	0,099	0,082
	hojas	1,35 ± 0,06	0,0019	0,328	0,271
<i>Salix atrocinerea</i> Brot.	raíces	41,0 ± 1,4	0,059	9,98	
	tallos	2,04 ± 0,41	0,0029	0,497	0,050
	hojas	1,60 ± 0,12	0,0023	0,389	0,039
<i>Scirpus holoschoenus</i> L.	raíces	172 ± 5	0,247	41,9	
	zonas aéreas	4,56 ± 0,63	0,0065	1,11	0,026
25 m					
<i>Agrostis castellana</i> (Boiss. & Reut.)	raíces	649 ± 81	0,351	112	
	zonas aéreas	59,6 ± 3,4	0,032	10,3	0,092
<i>Juncus Capitatus</i> Weig.	raíces	186 ± 5	0,101	32,2	
	zonas aéreas	64,9 ± 13,9	0,035	11,2	0,348
<i>Rubus idaeus</i> L.	raíces	2,71 ± 0,01	0,0015	0,467	
	tallos	1,09 ± 0,02	0,0006	0,189	0,404
	hojas	0,842 ± 0,266	0,0005	0,145	0,311
<i>Salix atrocinerea</i> Brot.	raíces	119 ± 17	0,064	20,6	
	tallos	11,8 ± 2,7	0,0064	2,04	0,099
	hojas	18,4 ± 1,2	0,010	3,18	0,155
<i>Scirpus holoschoenus</i> L.	raíces	2.744 ± 10	1,49	474	
	zonas aéreas	29,4 ± 0,2	0,016	5,08	0,011
50 m					
<i>Rubus idaeus</i> L.	raíces	59,2 ± 3,9	0,011	14,7	
	tallos	0,142 ± 0,001	0,00003	0,035	0,002
	hojas	0,252 ± 0,081	0,00005	0,063	0,004
<i>Scirpus holoschoenus</i> L.	raíces	3.164 ± 130	0,594	787	
	zonas aéreas	68,6 ± 12,3	0,013	17,1	0,022

Tabla 4.11. Contenido de As en las plantas de la zona B-2 y factores de bioacumulación y translocación.

		As (mg kg ⁻¹)	FB _{total}	FB _{soluble}	FT
0 m					
<i>Anthemis arvensis</i> L.	raíces	8,99 ± 0,42	0,025	1,19	
	zonas aéreas	1,11 ± 0,01	0,0031	0,147	0,123
<i>Campanula rapunculus</i> L.	raíces	6,85 ± 2,53	0,019	0,906	
	zonas aéreas	0,837 ± 0,054	0,0023	0,111	0,122
<i>Cytisus striatus</i> (Hill) Rothm.	raíces	2,89 ± 0,88	0,0080	0,382	
	tallos	0,966 ± 0,167	0,0027	0,128	0,335
<i>Digitalis thapsi</i> L.	hojas	0,767 ± 0,046	0,0021	0,101	0,266
	raíces	6,51 ± 0,67	0,018	0,862	
<i>Holcus mollis</i> L.	zonas aéreas	5,12 ± 0,48	0,014	0,677	0,785
	raíces	27,6 ± 1,2	0,076	3,65	
<i>Lavandula stoechas</i> L.	zonas aéreas	1,86 ± 0,01	0,0051	0,246	0,067
	raíces	3,38 ± 0,06	0,0094	0,447	
<i>Quercus pyrenaica</i> Willd.	tallos	1,07 ± 0,04	0,0030	0,142	0,318
	hojas	2,56 ± 0,07	0,0071	0,338	0,758
<i>Rubus idaeus</i> L.	raíces	1,83 ± 0,02	0,0051	0,242	
	tallos	0,038 ± 0,009	0,0001	0,005	0,021
<i>Rubus idaeus</i> L.	hojas	0,206 ± 0,004	0,0006	0,027	0,112
	raíces	1,05 ± 0,05	0,0029	0,139	
<i>Rubus idaeus</i> L.	tallos	0,022 ± 0,004	0,0001	0,003	0,021
	hojas	0,556 ± 0,013	0,0015	0,074	0,531
10 m					
<i>Cytisus striatus</i> (Hill) Rothm.	raíces	2,06 ± 0,15	0,012	0,633	
	tallos	0,774 ± 0,148	0,0044	0,238	0,376
	hojas	0,945 ± 0,072	0,0053	0,291	0,459
<i>Digitalis thapsi</i> L.	raíces	5,24 ± 0,29	0,030	1,61	
	zonas aéreas	6,40 ± 0,26	0,036	1,97	1,22
<i>Holcus mollis</i> L.	raíces	4,22 ± 0,22	0,024	1,30	
	zonas aéreas	1,39 ± 0,01	0,0078	0,426	0,328
<i>Lavandula stoechas</i> L.	raíces	1,36 ± 0,56	0,0077	0,418	
	tallos	0,857 ± 0,054	0,0048	0,264	0,630
	hojas	2,96 ± 0,42	0,017	0,911	2,18
<i>Quercus pyrenaica</i> Willd.	raíces	1,61 ± 0,25	0,0091	0,496	
	tallos	0,128 ± 0,035	0,0007	0,039	0,079
	hojas	0,426 ± 0,035	0,0024	0,131	0,264
<i>Rubus idaeus</i> L.	raíces	4,52 ± 0,37	0,026	1,39	
	tallos	0,094 ± 0,002	0,0005	0,029	0,021
	hojas	0,156 ± 0,027	0,0009	0,048	0,035
25 m					
<i>Cytisus striatus</i> (Hill) Rothm.	raíces	1,81 ± 0,20	0,016	1,30	
	tallos	1,37 ± 0,22	0,012	0,984	0,754
	hojas	1,12 ± 0,13	0,0098	0,807	0,618
<i>Daphne gnidium</i> L.	raíces	1,24 ± 0,88	0,011	0,895	
	tallos	0,884 ± 0,077	0,0078	0,636	0,711
	hojas	0,164 ± 0,011	0,0014	0,118	0,131
<i>Digitalis thapsi</i> L.	raíces	2,22 ± 0,09	0,020	1,60	
	zonas aéreas	6,29 ± 0,39	0,055	4,53	2,84
<i>Holcus mollis</i> L.	raíces	4,52 ± 0,99	0,040	3,25	
	zonas aéreas	1,31 ± 0,17	0,012	0,944	0,290
<i>Lavandula stoechas</i> L.	raíces	0,884 ± 0,145	0,0078	0,636	
	tallos	0,446 ± 0,006	0,0039	0,321	0,505
	hojas	2,54 ± 0,03	0,022	1,82	2,87
<i>Rubus idaeus</i> L.	raíces	1,49 ± 0,04	0,013	1,07	
	tallos	0,311 ± 0,032	0,0027	0,224	0,209
	hojas	1,15 ± 0,03	0,010	0,829	0,774

Tabla 4.11. – Continuación.

		As (mg kg ⁻¹)	FB _{total}	FB _{soluble}	FT
50 m					
<i>Cytisus striatus</i> (Hill) Rothm.	raíces	1,36 ± 0,02	0,016	0,750	
	tallos	1,26 ± 0,05	0,014	0,693	0,924
	hojas	1,07 ± 0,07	0,012	0,589	0,785
<i>Daphne gnidium</i> L.	raíces	0,666 ± 0,004	0,0076	0,366	
	tallos	0,477 ± 0,012	0,0054	0,262	0,716
	hojas	0,649 ± 0,046	0,0074	0,356	0,974
<i>Digitalis thapsi</i> L.	raíces	0,571 ± 0,199	0,0065	0,314	
	zonas aéreas	2,03 ± 0,02	0,023	1,12	3,56
<i>Lavandula stoechas</i> L.	raíces	0,598 ± 0,139	0,0068	0,328	
	tallos	0,574 ± 0,024	0,0065	0,315	0,960
	hojas	1,12 ± 0,08	0,013	0,615	1,87
<i>Quercus pyrenaica</i> Willd.	raíces	1,12 ± 0,08	0,013	0,614	
	tallos	0,359 ± 0,051	0,0041	0,197	0,321
	hojas	4,76 ± 0,06	0,054	2,62	4,26
<i>Rosa canina</i> L.	raíces	0,217 ± 0,081	0,0025	0,119	
	tallos	0,125 ± 0,006	0,0014	0,069	0,576
	hojas	1,18 ± 0,06	0,013	0,647	5,43
<i>Rubus idaeus</i> L.	raíces	1,94 ± 0,14	0,022	1,06	
	tallos	0,020 ± 0,005	0,0002	0,011	0,010
	hojas	0,210 ± 0,095	0,0024	0,115	0,108
75 m					
<i>Anthemis arvensis</i> L.	raíces	1,21 ± 0,57	0,016	1,39	
	zonas aéreas	0,141 ± 0,017	0,0018	0,162	0,117
<i>Cytisus striatus</i> (Hill) Rothm.	raíces	1,31 ± 0,26	0,017	1,50	
	tallos	0,599 ± 0,042	0,0078	0,689	0,458
	hojas	0,547 ± 0,054	0,0071	0,630	0,419
<i>Daphne gnidium</i> L.	raíces	0,141 ± 0,016	0,0018	0,162	
	tallos	0,177 ± 0,037	0,0023	0,204	1,26
	hojas	0,020 ± 0,006	0,0003	0,023	0,142
<i>Digitalis thapsi</i> L.	raíces	1,47 ± 0,28	0,019	1,69	
	zonas aéreas	0,242 ± 0,015	0,0031	0,278	0,164
<i>Holcus mollis</i> L.	raíces	1,76 ± 0,54	0,023	2,03	
	zonas aéreas	0,388 ± 0,001	0,0050	0,446	0,220
<i>Lavandula stoechas</i> L.	raíces	0,736 ± 0,008	0,010	0,847	
	tallos	0,280 ± 0,027	0,0036	0,322	0,381
	hojas	0,800 ± 0,040	0,010	0,921	1,09
<i>Quercus pyrenaica</i> Willd.	raíces	0,567 ± 0,287	0,0074	0,653	
	tallos	0,041 ± 0,001	0,0005	0,047	0,072
	hojas	0,020 ± 0,004	0,0003	0,023	0,035
<i>Rosa canina</i> L.	raíces	0,543 ± 0,024	0,0071	0,625	
	tallos	0,176 ± 0,008	0,0023	0,203	0,324
	hojas	0,623 ± 0,046	0,0081	0,717	1,15
<i>Rubus idaeus</i> L.	raíces	1,23 ± 0,01	0,016	1,41	
	tallos	0,597 ± 0,002	0,0078	0,687	0,486
	hojas	0,198 ± 0,066	0,0026	0,227	0,161
100 m					
<i>Agrostis castellana</i> (Boiss. & Reut.)	raíces	1,97 ± 1,00	0,022	3,73	
	zonas aéreas	0,303 ± 0,084	0,0033	0,574	0,154
<i>Anthemis arvensis</i> L.	raíces	1,62 ± 0,20	0,018	3,07	
	zonas aéreas	0,408 ± 0,014	0,0045	0,774	0,252
<i>Campanula rapunculus</i> L.	raíces	0,629 ± 0,182	0,0069	1,19	
	zonas aéreas	0,230 ± 0,140	0,0025	0,436	0,365
<i>Cytisus striatus</i> (Hill) Rothm.	raíces	1,80 ± 0,01	0,020	3,41	
	tallos	0,611 ± 0,046	0,0067	1,16	0,340
	hojas	0,744 ± 0,093	0,0081	1,41	0,414
<i>Digitalis thapsi</i> L.	raíces	0,919 ± 0,106	0,010	1,74	
	zonas aéreas	3,94 ± 0,31	0,043	7,47	4,29
<i>Quercus pyrenaica</i> Willd.	raíces	0,529 ± 0,008	0,0058	1,00	
	tallos	0,020 ± 0,004	0,0002	0,038	0,038
	hojas	0,020 ± 0,007	0,0002	0,038	0,038
<i>Rosa canina</i> L.	raíces	0,092 ± 0,046	0,0010	0,175	
	tallos	0,020 ± 0,003	0,0002	0,038	0,217
	hojas	0,222 ± 0,076	0,0024	0,421	2,40
<i>Rubus idaeus</i> L.	raíces	0,091 ± 0,007	0,0010	0,173	
	tallos	0,020 ± 0,005	0,0002	0,038	0,220
	hojas	0,100 ± 0,061	0,0011	0,189	1,09

De todas las plantas estudiadas en esta área minera, los juncos *Scirpus holoschoenus* L. y *Juncus Capitatus* Weig. son las especies que presentan las concentraciones más elevadas de As en sus tejidos aéreos, hasta 68,6 y 64,9 mg kg⁻¹, respectivamente. Este comportamiento se corresponde con el encontrado por Freitas et al. (2004) en el estudio de la vegetación tolerante de un área minera en el sureste de Portugal. En este caso las especies semi-acuáticas también presentaron los mayores contenidos de As en sus zonas aéreas. Particularmente, la especie *Juncus conglomeratus* L. fue la que mostró la concentración más elevada (23,5 mg kg⁻¹) cuando se desarrollaba en suelos con un alto nivel de As (1.291 mg kg⁻¹). Asimismo, en el estudio realizado por Craw et al. (2007) en el que investigaron un área minera altamente contaminada en Nueva Zelanda también se hallaron niveles similares de As (69,8-111 mg kg⁻¹) en los tejidos aéreos de una especie de la familia Juncaceae (*Juncus articulatus* L.) cuando se desarrollaba sobre sustratos con un elevadísimo nivel de As (hasta el 16%). En cualquier caso, las concentraciones de As encontradas en las partes aéreas de las especies que colonizan el área minera objeto de estudio se pueden considerar bajas o moderadas. Por otra parte, de las plantas capaces de crecer en la zona más contaminada de esta área minera, en general, los arbustos *Salix atrocinerea* Brot. y *Genista scorpius* (L.) DC. son las especies que muestran los FB_{soluble} más bajos para sus tejidos aéreos, sugiriendo su idoneidad para ser usadas con fines de revegetación. Otras especies del género *Salix* capaces de desarrollarse en suelos contaminados con As, tal como *Salix alba* L. (Vamerali et al., 2009), también han mostrado excluir el As de sus partes aéreas, proponiéndose igualmente su utilidad para revegetar áreas contaminadas con este elemento tóxico. En lo que se refiere a las plantas capaces de acumular el As a nivel de las raíces, en el área de estudio destaca a este respecto la especie *Scirpus holoschoenus* L., que es capaz de acumular en sus raíces concentraciones de As de hasta 3.164 mg kg⁻¹. Otras plantas que también muestran contenidos relativamente altos de As en sus raíces son las especies *Salix atrocinerea* Brot., *Juncus Capitatus* Weig. y *Agrostis castellana* (Boiss. & Reut.), con valores de hasta 119, 186 y 649 mg kg⁻¹, respectivamente. En un estudio previo en el que se investigó un área minera del noreste de Portugal (De Koe, 1994) se puso de manifiesto que la última de estas especies era capaz de acumular en sus raíces concentraciones de As de en torno a 1.000 mg kg⁻¹ cuando se desarrollaba en suelos con contenidos de As de alrededor de 17.000 mg kg⁻¹. De las plantas que en el área de estudio presentan concentraciones más elevadas de As en sus raíces (> 100 mg kg⁻¹), las especies con mayor potencial para ser usadas en estrategias de fitoestabilización son las especies *Scirpus holoschoenus* L. y *Agrostis castellana* (Boiss. & Reut.). Estas plantas son de ciclo perenne, acumulan altos contenidos de As a nivel de sus raíces y presentan bajos FT (< 0,02 y < 0,1, respectivamente). Los tejidos perennes se introducen mucho más lentamente en el ciclo de descomposición y, por tanto, las raíces de las plantas perennes tienen la capacidad de retener As por periodos de tiempo mucho más prolongados.

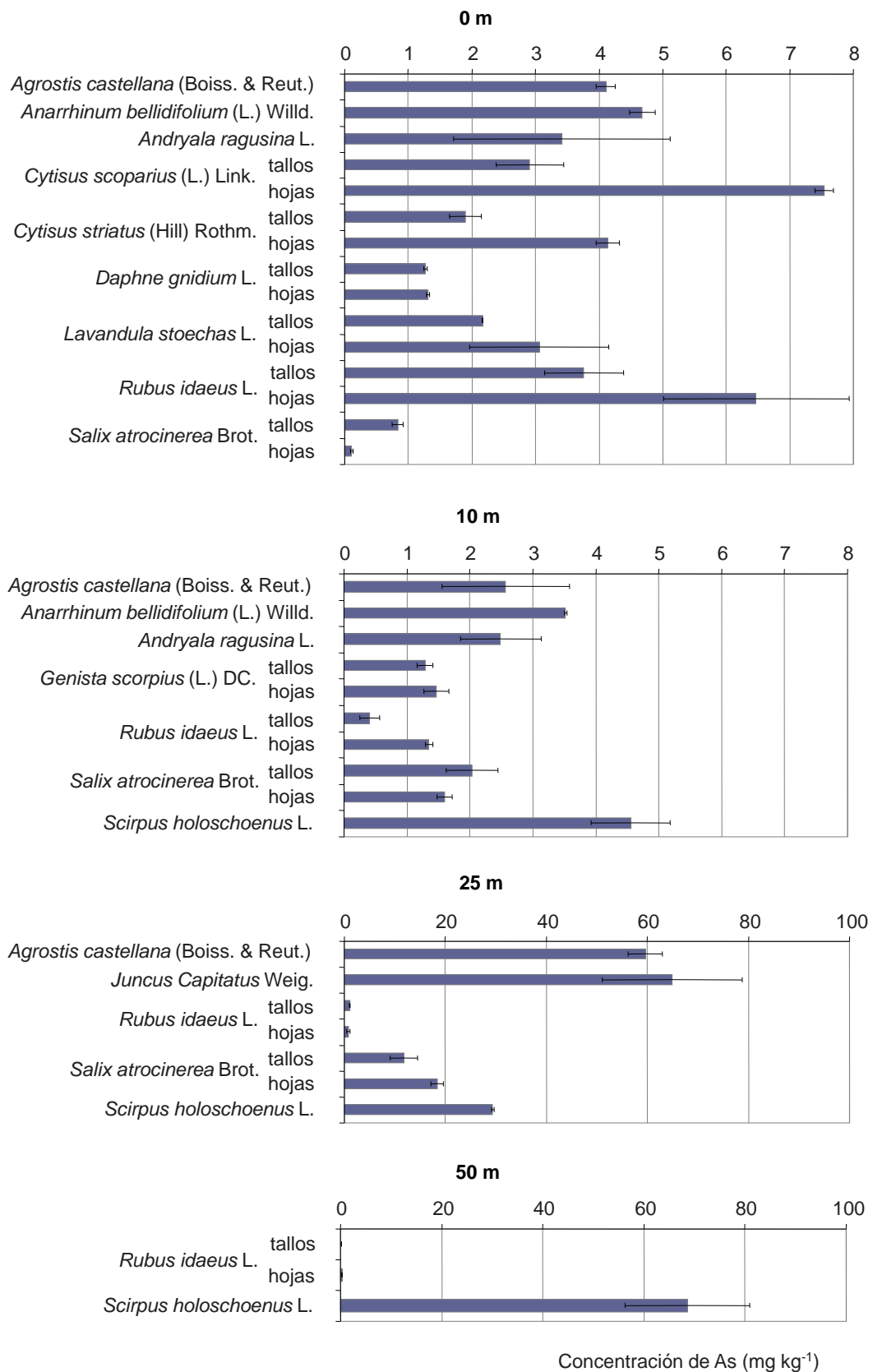


Figura 4.9. Concentración de As en las partes aéreas de las plantas estudiadas en la zona B-1.

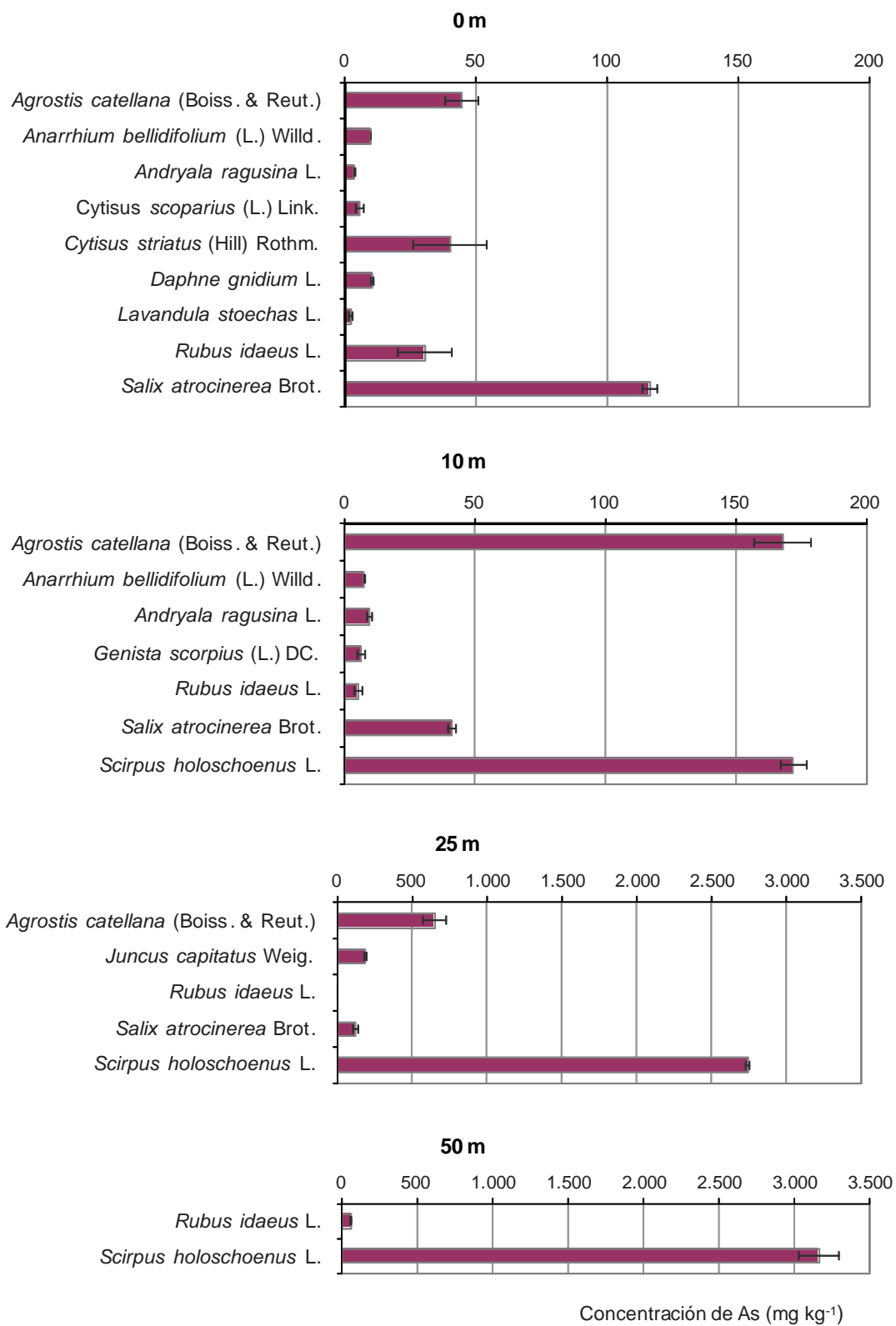
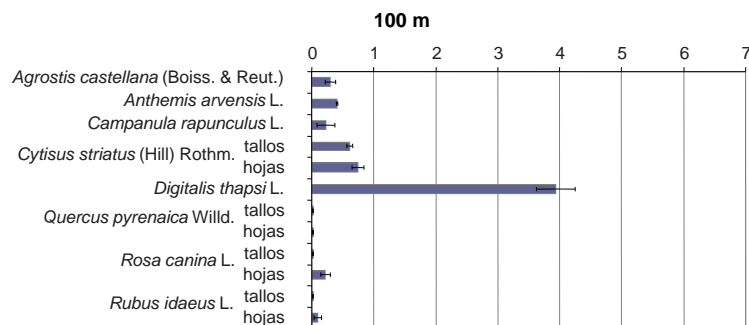
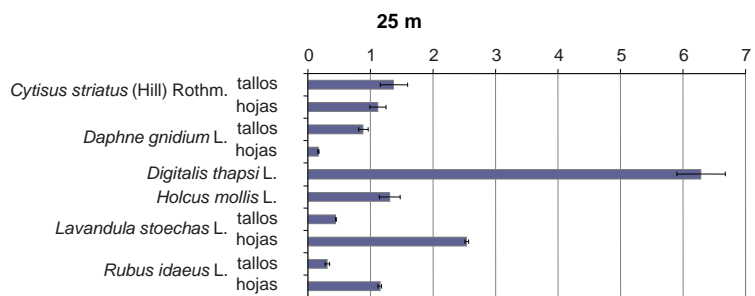
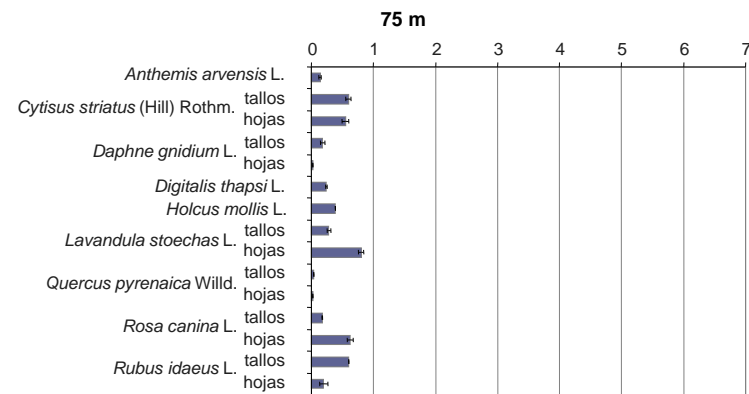
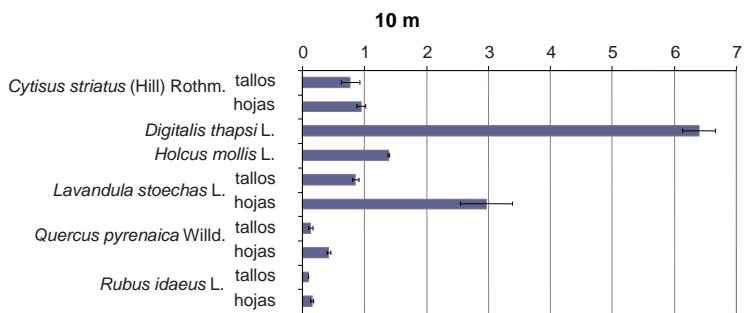
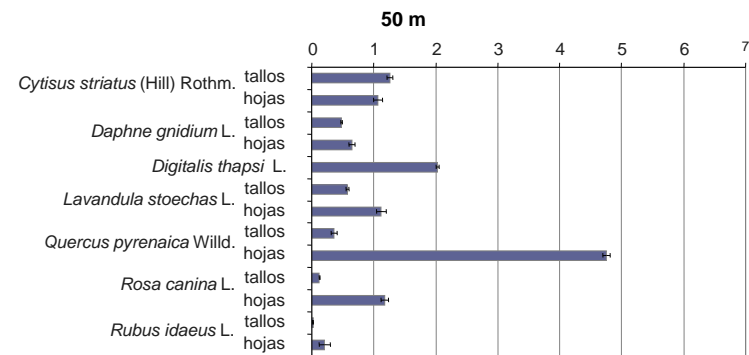
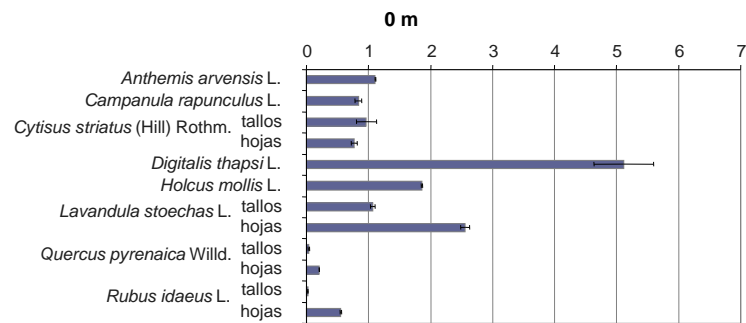


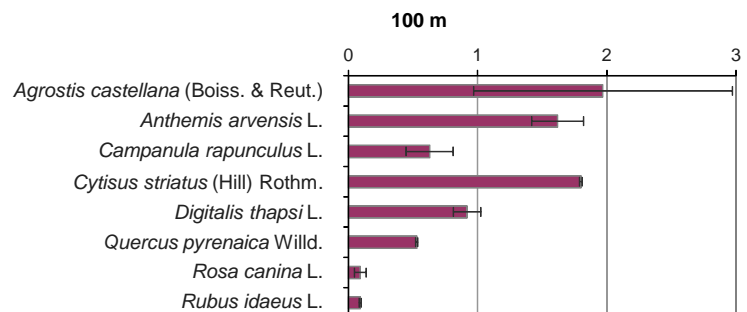
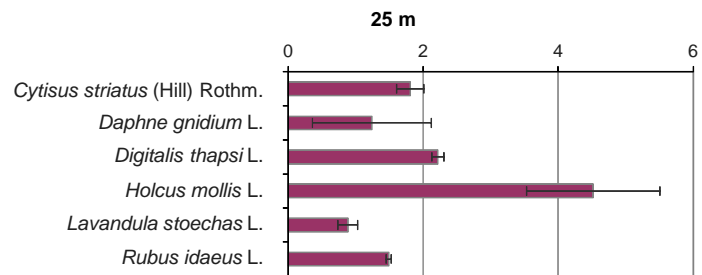
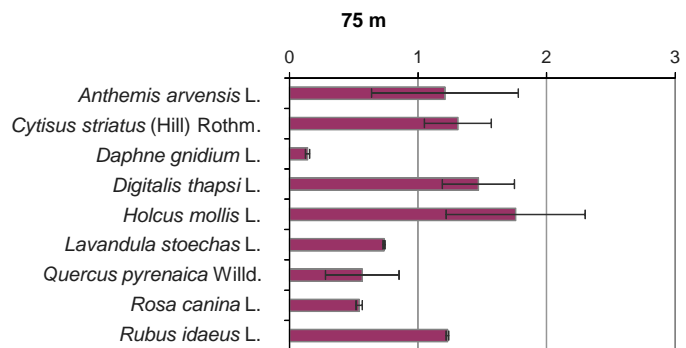
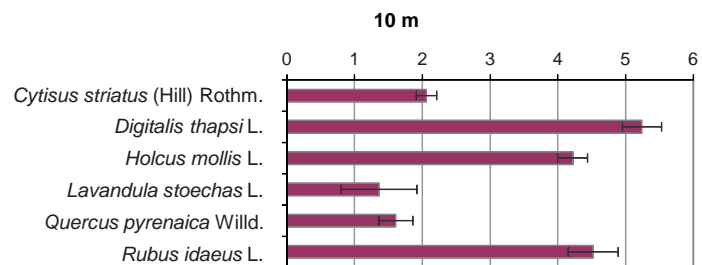
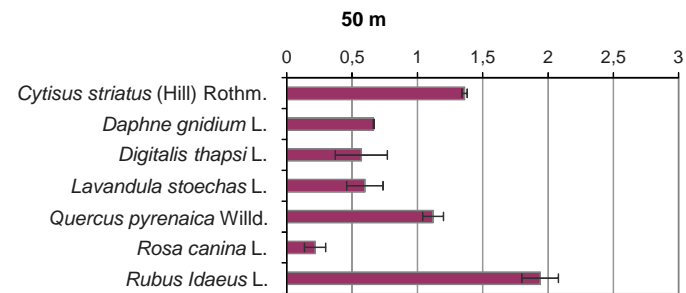
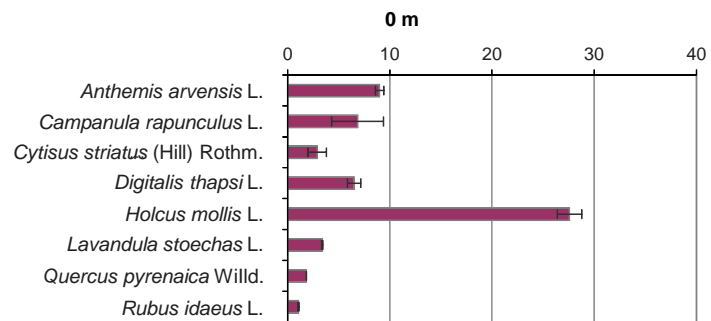
Figura 4.10. Concentración de As en las raíces de las plantas estudiadas en la zona B-1.



Concentración de As (mg kg⁻¹)

Concentración de As (mg kg⁻¹)

Figura 4.11. Concentración de As en las partes aéreas de las plantas estudiadas en la zona B-2.



Concentración de As (mg kg⁻¹)

Concentración de As (mg kg⁻¹)

Figura 4.12. Concentración de As en las raíces de las plantas estudiadas en la zona B-2.

Las especies propuestas para ser usadas con fines de revegetación (*Salix atrocinerea* Brot. y *Genista scorpius* (L.) DC.) o en estrategias de fitoestabilización (*Scirpus holoschoenus* L. y *Agrostis castellana* (Boiss. & Reut.)), además de ser tolerantes al As, han de ser tolerantes a las condiciones del suelo. En este sentido, las especies *Salix atrocinerea* Brot., *Agrostis castellana* (Boiss. & Reut.) y *Scirpus holoschoenus* L. requieren preferiblemente humedad (sobre todo la última) y suelos ácidos para poder desarrollarse, mientras que la especie *Genista scorpius* (L.) DC. es capaz de crecer en un amplio rango de condiciones edáficas. Es de destacar que estas especies poseen una biomasa muy diferente. *Salix atrocinerea* Brot. es un arbusto o un pequeño árbol de hasta 8-10 m, *Genista scorpius* (L.) DC. es un arbusto de hasta 2 m, *Scirpus holoschoenus* L. es un junco y *Agrostis castellana* (Boiss. & Reut.) es una gramínea.

La vegetación que crece espontáneamente en el área minera de estudio desarrolla su tolerancia al As mediante una estrategia excluyente. Así, la concentración de este elemento en los tejidos aéreos y en las raíces de las plantas es muy baja o dicha concentración permanece baja en los tejidos aéreos, a pesar de ser elevada en las raíces. Éste es el comportamiento típico de las plantas que colonizan suelos contaminados con As (Wang et al., 2002). En general, las dos zonas de estudio están colonizadas por distintas especies de plantas, indicando la mayor tolerancia al As de las plantas presentes en la zona más contaminada.

4.2. TERRUBIAS

4.2.1. CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA BÁSICA DE LOS SUELOS

Los parámetros derivados de la caracterización fisicoquímica básica de los suelos de esta área minera se indican en la Tabla 4.12.

Los suelos presentan un pH ácido, con valores que oscilan entre 4,6 y 6,7. Los valores más bajos ($\text{pH} < 5$) se encuentran en la capa superior del suelo contiguo a la escombrera, a partir de la cual el pH aumenta de forma progresiva con la profundidad. El contenido de materia orgánica presenta niveles moderados, variando entre el 1,2% y el 3,0% en la capa superior de los suelos. El contenido total de óxidos de Fe varía entre el 0,93% y el 3,8%, mientras que el de óxidos de Fe amorfos oscila entre el 0,05% y el 0,75%. La fracción arenosa es generalmente la dominante en los suelos, siendo las texturas franco arenosa o arenosa franca las mayoritarias. La capacidad de intercambio catiónico de los suelos varía entre 4,4 y 30,9 $\text{cmol}(+) \text{kg}^{-1}$, permaneciendo $< 12 \text{ cmol}(+) \text{kg}^{-1}$ en los suelos de las texturas citadas.

Tabla 4.12. Características fisicoquímicas básicas de los suelos afectados por la explotación minera de Terrubias.

Distancia (m)	Profundidad (cm)	pH	MO (%)	Fe ₂ O ₃ Totales (%)	Fe ₂ O ₃ Amorfos (%)	Arena (%)	Limo (%)	Arcilla (%)	Textura ^a	CIC ($\text{cmol}(+) \text{kg}^{-1}$)
0	0-10	4,6	1,5	1,6	0,34	82,6	8,4	9,0	ArF	5,9
0	10-20	5,3	0,46	0,93	0,08	83,7	7,8	8,6	ArF	8,2
0	20-30	5,6	0,30	1,0	0,06	80,1	10,4	9,5	ArF	6,3
0	30-40	5,8	0,37	1,2	0,06	80,2	9,0	10,8	FAr	5,4
0	40-50	6,0	0,16	1,3	0,06	83,9	8,8	7,4	ArF	5,6
0	50-60	6,3	0,22	1,1	0,06	81,1	7,7	11,2	FAr	7,3
50	0-10	5,4	1,2	1,4	0,17	83,6	8,6	7,8	ArF	4,4
50	10-20	6,2	0,87	1,3	0,21	79,0	11,6	9,5	FAr	5,1
50	20-30	6,7	0,60	1,1	0,22	77,7	10,7	11,6	FAr	7,0
50	30-40	6,2	0,69	1,5	0,34	73,6	12,1	14,3	FAr	8,4
50	40-50	5,0	1,2	1,7	0,66	67,0	14,7	18,3	FAr	7,2
50	50-60	5,3	1,2	1,8	0,75	67,8	14,3	17,9	FAr	8,2
100	0-10	6,0	3,0	3,1	0,46	23,4	28,1	48,5	a	27,3
100	10-20	5,7	1,3	3,8	0,57	7,0	36,3	56,7	a	30,9
100	20-30	5,8	1,2	2,6	0,45	21,1	29,8	49,1	a	16,4
100	30-40	5,8	1,9	1,5	0,34	49,5	19,3	31,2	FaAr	17,1
100	40-50	6,1	0,13	1,5	0,31	66,2	12,6	21,2	FaAr	11,4
100	50-60	6,7	0,07	1,2	0,39	69,5	11,7	18,8	FAr	11,6

^a ArF: Arenoso franco; FAr: Franco arenoso; a: arcilloso; FaAr: Franco arcillo-arenoso.

4.2.2. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA DE LOS SUELOS

De acuerdo con el análisis por difracción de rayos X (Figura A.3 del Anexo A) los suelos en esta área de estudio están principalmente compuestos por cuarzo, feldespato potásico, moscovita, caolinita y montmorillonita, junto con cantidades menores de goethita. No se ha detectado escorodita en los suelos, a pesar de su importante presencia en la escombrera

contigua donde se depositaron residuos del procesado de minerales. Los valores de pH que presentan los suelos (> 4,5) justifican su ausencia en ellos. La solubilidad de la escorodita es mínima a valores de pH ligeramente inferiores a 3, a partir de los cuales tiene lugar su disolución incongruente dando lugar a la formación de (oxihidr)óxidos de Fe.

4.2.3. CARACTERIZACIÓN AMBIENTAL DE LOS SUELOS

4.2.3.1. Concentración total y soluble de As en los suelos

La concentración total y soluble del As presente en los suelos de esta área minera se indica en la Tabla 4.13.

La concentración total de As en la capa superior de los suelos muestra valores comprendidos en el rango 250-2.300 mg kg⁻¹. Los niveles más altos de As se encuentran en los suelos del entorno más cercano a la escombrera con alto contenido de escorodita (0 y 10 m), a partir del cual la concentración de As disminuye de forma muy importante. Igualmente, esos altos niveles de As también se reducen drásticamente con la profundidad, mostrando valores mucho más discretos a lo largo del perfil del suelo. En cualquier caso, las concentraciones de As indican contaminación por este elemento en toda el área de estudio. Éstas superan el rango crítico de concentraciones a partir del cual se considera que la toxicidad por As es posible (20-50 mg kg⁻¹; Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

La concentración soluble de As en los suelos de esta área varía entre 0,20 y 12 mg kg⁻¹, presentando un patrón de distribución horizontal y vertical similar al mostrado por los contenidos totales. Estas concentraciones representan una pequeña proporción de las totales ($\leq 2,5\%$), si bien pueden entrañar riesgos para la salud humana y el medio ambiente, dado su alto riesgo de transferencia a sistemas acuáticos. Las concentraciones típicas de As en aguas no contaminadas son < 10 $\mu\text{g L}^{-1}$, y frecuentemente < 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Smedley & Kinniburgh, 2002). Por otra parte, la concentración límite de As establecida para el agua potable es de 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ (WHO, 2011). Dichos valores son ampliamente rebasados por las concentraciones de As presentes en los lixiviados obtenidos a partir de estos suelos (20-1.200 $\mu\text{g L}^{-1}$).

Las concentraciones totales y solubles de As presentes en los suelos se representan en las Figuras 4.13 y 4.14, respectivamente.

Tabla 4.13. Concentración total y soluble de As en los suelos afectados por la explotación minera de Terrubias.

Distancia (m)	Profundidad (cm)	As total (mg kg ⁻¹)	As soluble (mg kg ⁻¹)
0	0-10	1.886 ± 14	8,37 ± 0,35
0	10-20	302 ± 0	1,82 ± 0,28
0	20-30	307 ± 1	2,11 ± 0,10
0	30-40	364 ± 2	2,06 ± 0,13
0	40-50	343 ± 1	1,00 ± 0,38
0	50-60	242 ± 5	1,69 ± 0,19
10	0-10	2.294 ± 23	11,9 ± 0,3
10	10-20	388 ± 7	2,14 ± 0,02
10	20-30	327 ± 6	1,33 ± 0,00
10	30-40	290 ± 1	1,05 ± 0,12
10	40-50	289 ± 5	1,13 ± 0,17
10	50-60	224 ± 2	1,89 ± 0,03
25	0-10	253 ± 4	1,77 ± 0,08
25	10-20	298 ± 18	1,76 ± 0,28
25	20-30	275 ± 0	2,47 ± 0,35
25	30-40	283 ± 1	2,37 ± 0,16
25	40-50	304 ± 2	3,08 ± 0,27
25	50-60	176 ± 2	2,70 ± 0,01
50	0-10	398 ± 4	2,32 ± 0,17
50	10-20	369 ± 4	3,13 ± 0,06
50	20-30	442 ± 2	2,09 ± 0,10
50	30-40	274 ± 6	0,980 ± 0,224
50	40-50	228 ± 1	0,196 ± 0,047
50	50-60	214 ± 1	0,500 ± 0,066
75	0-10	552 ± 3	4,42 ± 0,51
75	10-20	471 ± 3	3,52 ± 0,66
75	20-30	420 ± 3	4,20 ± 0,15
75	30-40	396 ± 7	4,04 ± 0,07
75	40-50	378 ± 3	4,11 ± 0,67
75	50-60	363 ± 11	4,01 ± 0,30
100	0-10	444 ± 1	5,09 ± 0,14
100	10-20	560 ± 6	5,40 ± 0,61
100	20-30	481 ± 3	4,90 ± 0,12
100	30-40	333 ± 1	5,72 ± 0,20
100	40-50	293 ± 0	5,63 ± 0,68
100	50-60	269 ± 7	6,97 ± 0,04

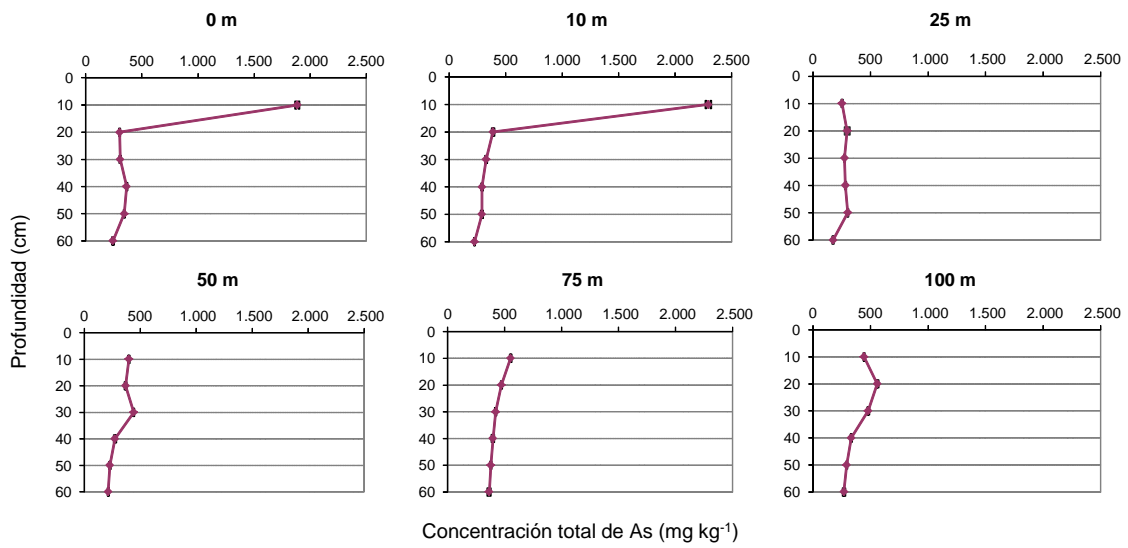


Figura 4.13. Distribución horizontal y vertical de la concentración total de As en los suelos afectados por la explotación minera de Terrubias.

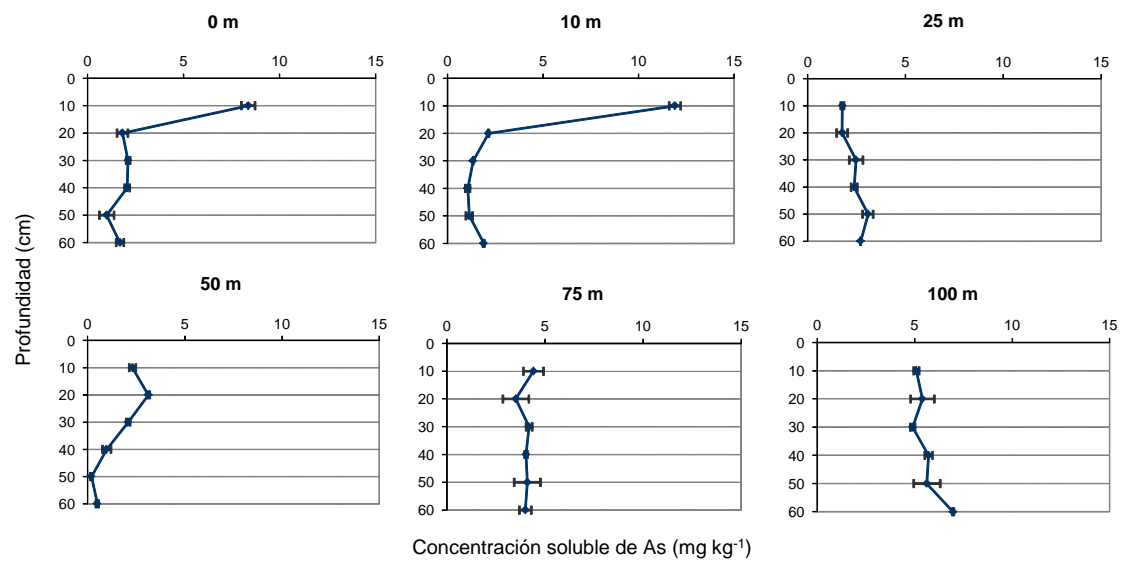


Figura 4.14. Distribución horizontal y vertical de la concentración soluble de As en los suelos afectados por la explotación minera de Terrubias.

4.2.3.2. Distribución de As entre las fracciones del suelo

4.2.3.2.1. Protocolo BCR modificado

La concentración de As en esta área minera en las fracciones soluble en ácido, reducible, oxidable y residual de los suelos determinada de acuerdo con el protocolo BCR modificado (Rauret et al., 1999) se indica en la Tabla 4.14. Su correspondiente distribución en dichas fracciones se refleja en la Figura 4.15.

Tabla 4.14. Concentración de As en las fracciones soluble en ácido, reducible, oxidable y residual de los suelos afectados por la explotación minera de Terrubias.

Distancia (m)	Profundidad (cm)	Fracción soluble en ácido	Fracción reducible	Fracción oxidable	Fracción residual
		As (mg kg ⁻¹)	As (mg kg ⁻¹)	As (mg kg ⁻¹)	As (mg kg ⁻¹)
0	0-10	39,7 ± 0,9	144 ± 2	49,9 ± 2,8	1.565 ± 61
0	10-20	9,89 ± 0,15	21,7 ± 0,6	1,61 ± 0,15	290 ± 30
0	20-30	9,23 ± 0,78	14,2 ± 1,3	1,41 ± 0,03	294 ± 1
0	30-40	9,62 ± 0,19	13,4 ± 0,1	1,61 ± 0,02	401 ± 46
0	40-50	9,70 ± 1,03	10,7 ± 0,3	1,69 ± 0,03	384 ± 38
0	50-60	8,89 ± 0,35	7,21 ± 0,36	1,10 ± 0,13	225 ± 21
50	0-10	9,76 ± 0,34	28,9 ± 0,7	2,40 ± 0,02	410 ± 11
50	10-20	15,3 ± 2,0	42,5 ± 3,5	2,21 ± 0,01	352 ± 18
50	20-30	12,3 ± 0,2	22,3 ± 2,6	2,02 ± 0,42	487 ± 13
50	30-40	7,27 ± 1,53	25,6 ± 2,4	1,43 ± 0,01	250 ± 20
50	40-50	5,49 ± 0,51	21,1 ± 1,1	1,61 ± 0,02	226 ± 16
50	50-60	6,40 ± 0,17	17,3 ± 0,3	1,56 ± 0,06	189 ± 1
100	0-10	10,8 ± 1,2	27,8 ± 0,6	3,55 ± 0,20	490 ± 19
100	10-20	11,0 ± 0,9	31,7 ± 1,3	3,26 ± 0,05	608 ± 17
100	20-30	12,4 ± 1,1	30,2 ± 3,1	2,68 ± 0,27	492 ± 14
100	30-40	9,27 ± 0,40	24,9 ± 0,1	1,75 ± 0,13	338 ± 7
100	40-50	11,0 ± 0,7	20,9 ± 2,5	1,46 ± 0,13	313 ± 31
100	50-60	7,21 ± 0,55	19,2 ± 2,2	1,23 ± 0,09	275 ± 16

De acuerdo con esta extracción secuencial el As se encuentra mayoritariamente presente en la fracción residual, alcanzando proporciones comprendidas en el rango 85-95%. La distribución de este elemento en la fracción reducible es bastante discreta (2-11%), y muy pequeña en la fracción soluble en ácido y en la oxidable (1-4% y 0,3-3%, respectivamente). En la fracción oxidable los valores se sitúan mayoritariamente incluso por debajo del 0,8%. Solo se supera ese nivel en la capa superior del suelo colindante a la escombrera donde se depositaron residuos del procesado de minerales. En este caso la oxidación de partículas de arsenopirita, probablemente ahí presentes por dispersión mecánica desde la escombrera, puede explicar ese incremento en el nivel de As. Teniendo en cuenta la distribución del As entre las diferentes fracciones del suelo, el mayor riesgo de movilización tendrá lugar bajo cambios ambientales que conlleven una evolución hacia condiciones reductoras. Aun así, tales circunstancias supondrían una moderada movilización de As, < 11% del contenido total. Dicha movilización estaría principalmente relacionada con la solubilización de los (oxihidróxidos de Fe amorfos o poco cristalinos presentes en el suelo, y con la consiguiente liberación del As retenido en ellos.

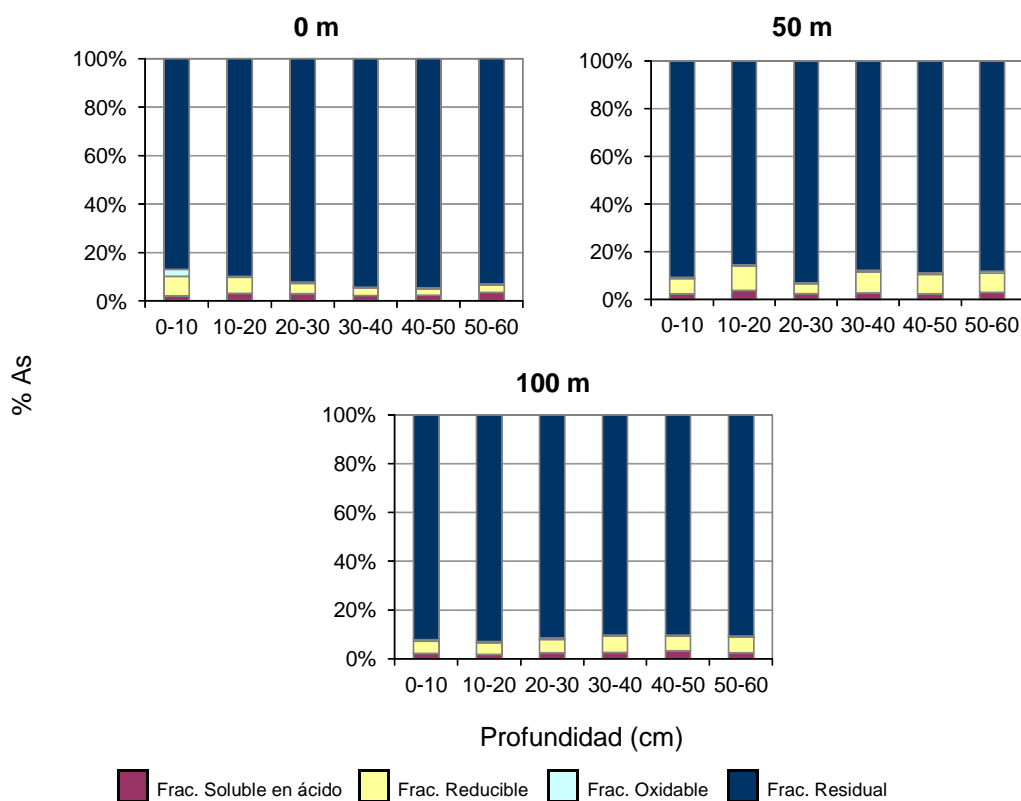


Figura 4.15. Distribución de As en las fracciones soluble en ácido, reducible, oxidable y residual de los suelos afectados por la explotación minera de Terrubias.

4.2.3.2.2. Extracción secuencial específica para el As

La concentración de As en esta área minera en las distintas fracciones del suelo según el procedimiento establecido por Wenzel et al. (2001) se indica en la Tabla 4.15. Su correspondiente distribución en tales fracciones se refleja en la Figura 4.16.

De acuerdo con esta extracción secuencial, el As se distribuye principalmente en la fracción residual, alcanzando proporciones que varían entre el 49% y el 73%. La primera extracción, que moviliza el As fácilmente intercambiable, libera niveles muy pequeños de As (< 0,2%). El arsenito forma complejos de esfera externa con los (oxihidr)óxidos amorfos de Al, y también es parcialmente adsorbido a través de estos complejos en los (oxihidr)óxidos amorfos o poco cristalinos de Fe y en los cristalinos de Al, mientras que el arseniato forma uniones de tipo específico con todos ellos (Arai et al., 2001; Goldberg & Johnston, 2001; Voegelin & Hug, 2003; Wang & Mulligan, 2008). De acuerdo con este comportamiento, el sulfato no tiene influencia, o ésta es prácticamente mínima, en la adsorción del arseniato, mientras que puede competir con el arsenito por los lugares de adsorción cuando el pH es inferior a 7, siendo su influencia mayor a los pH más bajos (Xu et al., 1988; Wilkie & Hering, 1996; Jain & Loeppert, 2000). En consonancia con estos estudios previos, el As fácilmente intercambiable en los suelos del área de estudio muestra una correlación inversa con el pH del suelo ($R = 0,6194$; $p < 0,01$).

Tabla 4.15. Concentración de As en las fracciones de los suelos afectados por la explotación minera de Terrubias.

Distancia (m)	Profundidad (cm)	Fracción 1 ^a	Fracción 2 ^a	Fracción 3 ^a	Fracción 4 ^a	Fracción 5 ^a
		As (mg kg ⁻¹)	As (mg kg ⁻¹)	As (mg kg ⁻¹)	As (mg kg ⁻¹)	As (mg kg ⁻¹)
0	0-10	3,20 ± 0,07	26,9 ± 0,1	194 ± 1	349 ± 26	1.295 ± 23
0	10-20	0,411 ± 0,025	5,43 ± 0,31	16,3 ± 0,5	86,3 ± 0,3	170 ± 36
0	20-30	0,276 ± 0,010	5,85 ± 1,12	8,97 ± 0,05	83,8 ± 0,3	173 ± 21
0	30-40	0,284 ± 0,004	7,07 ± 0,29	11,9 ± 2,0	105 ± 6	198 ± 69
0	40-50	0,241 ± 0,042	10,0 ± 0,3	7,95 ± 1,00	97,8 ± 7,0	223 ± 68
0	50-60	0,159 ± 0,018	7,76 ± 0,16	8,23 ± 1,13	64,6 ± 1,5	147 ± 1
50	0-10	0,575 ± 0,045	8,70 ± 1,32	30,1 ± 3,3	93,8 ± 1,5	241 ± 66
50	10-20	0,427 ± 0,059	16,9 ± 1,0	39,2 ± 1,2	99,0 ± 3,8	200 ± 45
50	20-30	0,140 ± 0,029	13,2 ± 1,2	16,7 ± 2,7	93,4 ± 3,7	318 ± 100
50	30-40	0,170 ± 0,003	18,7 ± 0,9	31,8 ± 0,4	65,9 ± 1,4	141 ± 52
50	40-50	0,345 ± 0,034	16,5 ± 1,1	38,2 ± 0,2	38,5 ± 2,5	133 ± 19
50	50-60	0,318 ± 0,009	17,2 ± 1,1	36,5 ± 0,7	31,4 ± 2,2	128 ± 52
100	0-10	0,244 ± 0,001	21,1 ± 0,2	46,1 ± 1,1	155 ± 11	220 ± 13
100	10-20	0,192 ± 0,003	29,3 ± 0,4	60,8 ± 2,6	194 ± 23	275 ± 39
100	20-30	0,212 ± 0,049	24,7 ± 0,7	48,3 ± 0,9	157 ± 7	232 ± 6
100	30-40	0,297 ± 0,002	18,0 ± 0,6	33,4 ± 0,8	116 ± 4	164 ± 50
100	40-50	0,353 ± 0,018	16,9 ± 1,0	26,6 ± 0,1	96,0 ± 1,7	145 ± 3
100	50-60	0,284 ± 0,015	18,8 ± 0,0	24,1 ± 0,0	77,9 ± 6,5	138 ± 15

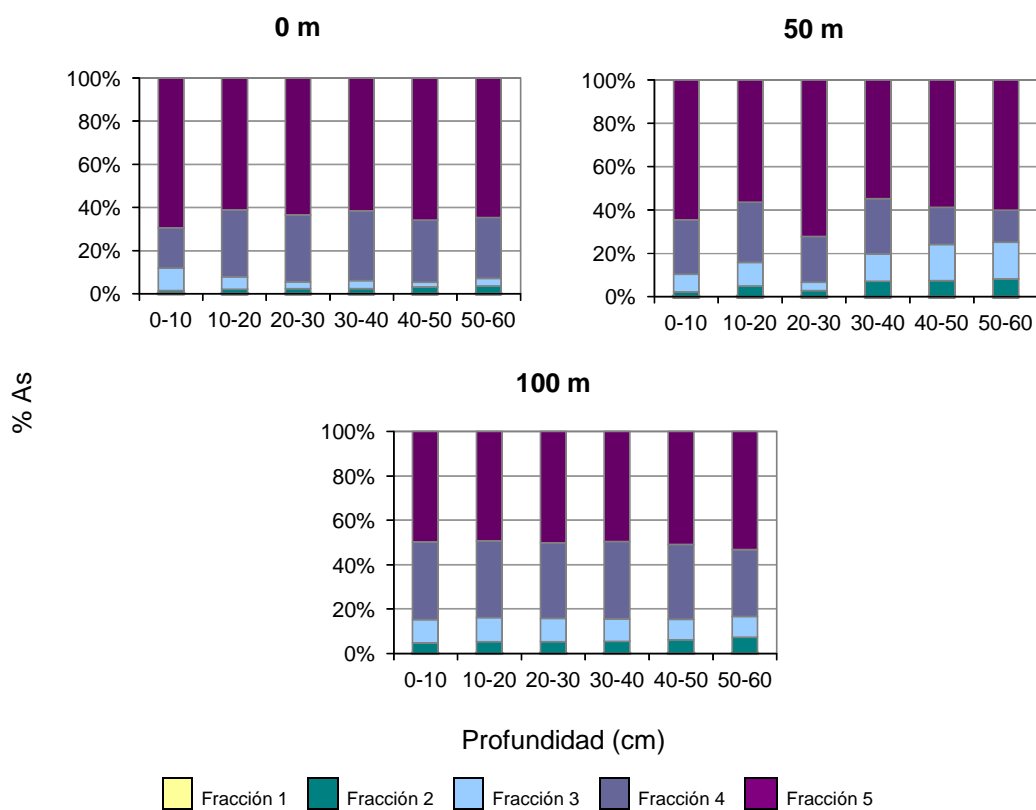


Figura 4.16. Distribución de As en las diferentes fracciones de los suelos afectados por la explotación minera de Terrubias.

El As liberado en la segunda extracción, que moviliza el As adsorbido específicamente, alcanza proporciones dentro del rango 1-9%. El fosfato, contrariamente al sulfato, compete de forma muy eficaz con el arseniato por los lugares de adsorción. El fosfato provoca una importante disminución en la adsorción del arseniato en diferentes componentes del suelo (Thanabalasingam & Pickering, 1986; Xu et al., 1988; Manning & Goldberg, 1996a, 1996b; Wilkie & Hering, 1996; Jain & Loeppert, 2000). No obstante, el fosfato no es capaz de movilizar completamente todo el arseniato adsorbido en el suelo (Smith et al., 2002). En los suelos del área de estudio se han encontrado importantes correlaciones positivas entre la concentración de As liberada en esta segunda extracción y el contenido de óxidos de Fe amorfos y cristalinos ($R = 0,7244$ ($p < 0,001$) y $0,6248$ ($p < 0,01$), respectivamente) y el contenido de óxidos de Al amorfos y cristalinos (Tabla 4.16) ($R = 0,7292$ ($p < 0,001$) y $0,7051$ ($p < 0,01$), respectivamente). Correlaciones inferiores se establecen entre dicho As y el contenido de arcilla ($R = 0,6192$ ($p < 0,01$)) y el de materia orgánica ($R = 0,5253$ ($p < 0,05$)) en los suelos. El As liberado en la tercera y en la cuarta extracción alcanza proporciones comprendidas, respectivamente, en los rangos 2-18% y 14-35%. En estas dos extracciones se disuelven de forma sucesiva los (oxihidr)óxidos de Fe y Al amorfos o poco cristalinos y los (oxihidr)óxidos de Fe y Al cristalinos. Por lo tanto, estas extracciones movilizan, además del As no liberado previamente de estas fases, el As ocluido en ellas durante el proceso de precipitación de las mismas. No obstante, solo se obtienen buenas correlaciones entre la concentración de As liberada en la tercera extracción y el contenido de óxidos de Fe y Al amorfos ($R = 0,7780$ ($p < 0,001$) y $0,8508$ ($p < 0,001$), respectivamente) y la concentración de As liberada en la cuarta extracción y el contenido de óxidos de Fe y Al cristalinos ($R = 0,8576$ ($p < 0,001$) y $0,5487$ ($p < 0,05$), respectivamente) cuando no se considera la capa superior del suelo colindante a la escombrera (0 m). En este caso el As liberado muestra valores superiores a los que le corresponderían en relación con su contenido de óxidos de Fe y Al. La probable presencia de algunas partículas de arsenopirita dispersadas mecánicamente de la escombrera colindante puede explicar el incremento en los valores del As extraído en estas etapas. Agentes extractantes ligeramente ácidos también pueden liberar As de la arsenopirita (Mihaljevič et al., 2003).

El As más susceptible de ser movilizado bajo diferentes escenarios geoquímicos (cambios en la fuerza iónica, incorporación de aniones competidores y cambios ambientales que conlleven una evolución hacia condiciones reductoras) es el liberado en las tres primeras extracciones. Los (oxihidr)óxidos de Fe cristalinos son, en general, más recalcitrantes, siendo su disolución reductiva bastante menos probable que la de los (oxihidr)óxidos de Fe amorfos (Keon et al., 2001). De acuerdo con esto, en esta área minera el As más susceptible de ser movilizado representa $< 25\%$ del As total.

Tabla 4.16. Contenido de óxidos de Al amorfos y cristalinos en los suelos afectados por la explotación minera de Terrubias.

Distancia (m)	Profundidad (cm)	Al ₂ O ₃ Amorfos (%) ^a	Al ₂ O ₃ Cristalinos (%) ^b
0	0-10	0,01	0,04
0	10-20	0,02	0,06
0	20-30	0,01	0,05
0	30-40	0,01	0,04
0	40-50	0,01	0,04
0	50-60	0,01	0,04
50	0-10	0,01	0,04
50	10-20	0,02	0,05
50	20-30	0,01	0,06
50	30-40	0,02	0,08
50	40-50	0,03	0,10
50	50-60	0,03	0,10
100	0-10	0,06	0,17
100	10-20	0,07	0,18
100	20-30	0,05	0,14
100	30-40	0,04	0,13
100	40-50	0,03	0,12
100	50-60	0,04	0,13

^a Derivado de la concentración de Al liberada a partir de la 3ª extracción.

^b Derivado de la concentración de Al liberada a partir de la 4ª extracción.

4.2.4. ESTUDIO DE LA VEGETACIÓN TOLERANTE

El contenido de As en los tejidos aéreos y en las raíces de las diferentes especies de plantas recolectadas en esta área minera se indica en la Tabla 4.17 y se representa en las Figuras 4.17 y 4.18. Los factores de bioacumulación y translocación también se incluyen en la tabla indicada.

A excepción de la especie *Rumex acetosella* L., todas las plantas recolectadas en esta área presentan en sus tejidos aéreos concentraciones de As comprendidas en el rango 0,25-27,9 mg kg⁻¹. Estos valores son similares a los que típicamente se encuentran en las plantas terrestres (< 10 mg kg⁻¹; Matschullat, 2000), salvo por los presentes en los especímenes de ciertas especies que resultan ser algo más elevados cuando se desarrollan en los lugares más contaminados del área. En tales circunstancias la especie *Rumex acetosella* L. alcanza contenidos de As de hasta 218 mg kg⁻¹. Esta alta concentración supone un importante riesgo de incorporación de As en la cadena trófica. De acuerdo con la Directiva 2002/32/CE sobre sustancias indeseables en la alimentación animal, el contenido máximo de As permitido en productos destinados a esta alimentación es de 12 mg kg⁻¹, con el fin de evitar su transferencia y posterior acumulación en niveles superiores de la cadena trófica. Este límite es superado en más de 18 veces en esta planta cuando crece en el entorno más próximo a la escombrera. La especie *Rumex acetosella* L. ha sido sugerida como una posible herramienta de prospección para la exploración de oro (Kelepertsis et al., 1985).

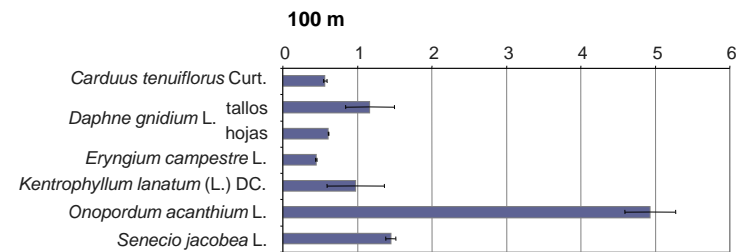
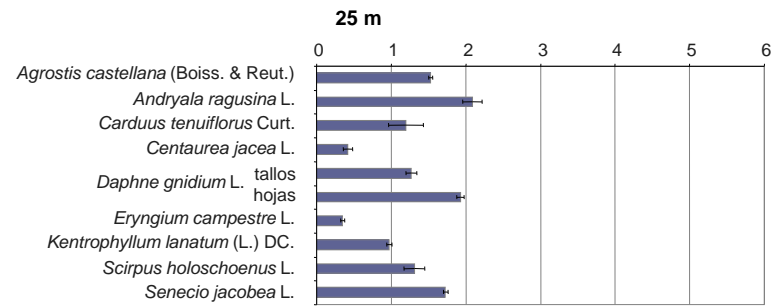
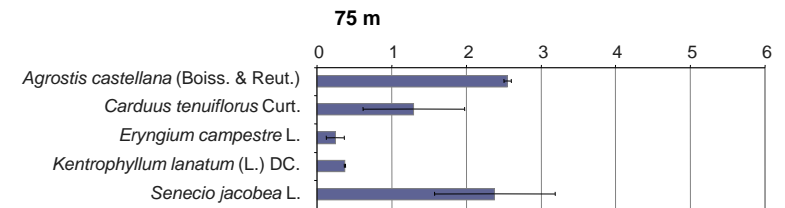
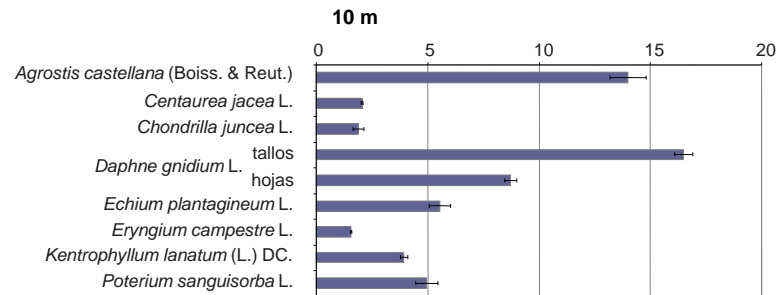
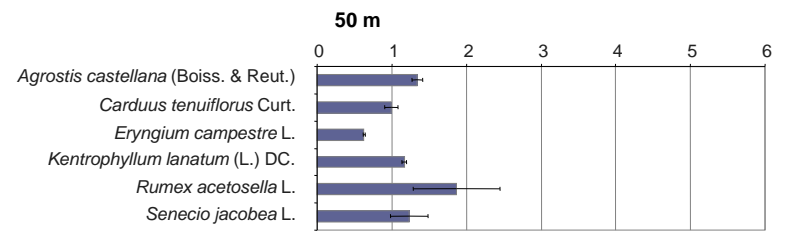
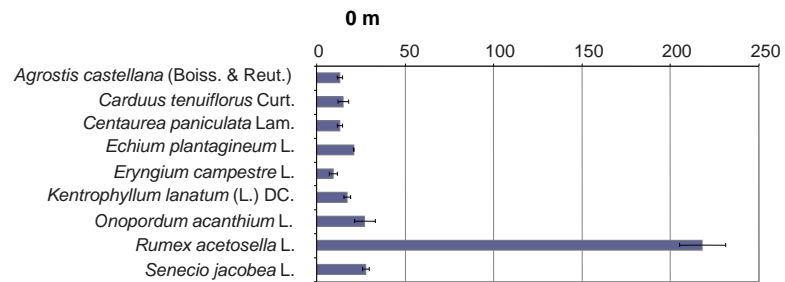
Tabla 4.17. Contenido de As en las plantas del área afectada por la explotación minera de Terrubias y factores de bioacumulación y translocación.

		As (mg kg ⁻¹)	FB _{total}	FB _{soluble}	FT
0 m					
<i>Agrostis castellana</i> (Boiss. & Reut.)	raíces	230 ± 18	0,122	27,5	
	zonas aéreas	13,2 ± 1,6	0,007	1,58	0,058
<i>Carduus tenuiflorus</i> Curt.	raíces	34,5 ± 9,5	0,018	4,12	
	zonas aéreas	15,1 ± 2,9	0,008	1,80	0,437
<i>Centaurea paniculata</i> Lam.	raíces	9,24 ± 2,01	0,005	1,10	
	zonas aéreas	13,2 ± 1,5	0,007	1,58	1,43
<i>Echium plantagineum</i> L.	raíces	23,6 ± 0,9	0,012	2,81	
	zonas aéreas	21,0 ± 0,1	0,011	2,51	0,893
<i>Eryngium campestre</i> L.	raíces	63,0 ± 5,5	0,033	7,53	
	zonas aéreas	9,28 ± 2,29	0,005	1,11	0,147
<i>Kentrophyllum lanatum</i> (L.) DC.	raíces	20,7 ± 2,6	0,011	2,47	
	zonas aéreas	17,4 ± 1,8	0,009	2,08	0,842
<i>Onopordum acanthium</i> L.	raíces	24,5 ± 1,9	0,013	2,93	
	zonas aéreas	27,3 ± 5,9	0,014	3,26	1,11
<i>Rumex acetosella</i> L.	raíces	214 ± 8	0,114	25,6	
	zonas aéreas	218 ± 13	0,116	26,1	1,02
<i>Senecio jacobea</i> L.	raíces	13,8 ± 2,2	0,007	1,65	
	zonas aéreas	27,9 ± 1,8	0,015	3,33	2,02
10 m					
<i>Agrostis castellana</i> (Boiss. & Reut.)	raíces	215 ± 33	0,094	18,0	
	zonas aéreas	14,0 ± 0,8	0,006	1,18	0,065
<i>Centaurea jacea</i> L.	raíces	63,8 ± 4,0	0,028	5,36	
	zonas aéreas	2,06 ± 0,05	0,001	0,173	0,032
<i>Chondrilla juncea</i> L.	raíces	2,62 ± 0,82	0,001	0,220	
	zonas aéreas	1,90 ± 0,24	0,001	0,160	0,725
<i>Daphne gnidium</i> L.	raíces	13,5 ± 0,2	0,006	1,14	
	tallos	16,5 ± 0,4	0,007	1,39	1,22
<i>Echium plantagineum</i> L.	hojas	8,72 ± 0,27	0,004	0,733	0,644
	raíces	7,03 ± 1,38	0,003	0,591	
<i>Eryngium campestre</i> L.	zonas aéreas	5,55 ± 0,47	0,002	0,466	0,789
	raíces	11,1 ± 0,7	0,005	0,935	
<i>Kentrophyllum lanatum</i> (L.) DC.	zonas aéreas	1,57 ± 0,03	0,001	0,132	0,141
	raíces	7,43 ± 1,89	0,003	0,625	
<i>Poterium sanguisorba</i> L.	zonas aéreas	3,94 ± 0,16	0,002	0,331	0,530
	raíces	8,90 ± 1,46	0,004	0,748	
	zonas aéreas	4,96 ± 0,50	0,002	0,417	0,558
	raíces				
25 m					
<i>Agrostis castellana</i> (Boiss. & Reut.)	raíces	40,2 ± 4,6	0,159	22,7	
	zonas aéreas	1,53 ± 0,03	0,006	0,862	0,038
<i>Andryala ragusina</i> L.	raíces	1,83 ± 0,59	0,007	1,04	
	zonas aéreas	2,09 ± 0,13	0,008	1,18	1,14
<i>Carduus tenuiflorus</i> Curt.	raíces	8,02 ± 1,69	0,032	4,53	
	zonas aéreas	1,20 ± 0,23	0,005	0,679	0,150
<i>Centaurea jacea</i> L.	raíces	15,0 ± 3,2	0,059	8,49	
	zonas aéreas	0,422 ± 0,064	0,002	0,238	0,028
<i>Daphne gnidium</i> L.	raíces	2,33 ± 0,52	0,009	1,31	
	tallos	1,27 ± 0,07	0,005	0,715	0,544
<i>Eryngium campestre</i> L.	hojas	1,93 ± 0,05	0,008	1,09	0,830
	raíces	15,2 ± 0,8	0,060	8,58	
<i>Kentrophyllum lanatum</i> (L.) DC.	zonas aéreas	0,348 ± 0,025	0,001	0,197	0,023
	raíces	3,33 ± 0,70	0,013	1,88	
<i>Scirpus holoschoenus</i> L.	zonas aéreas	0,977 ± 0,036	0,004	0,552	0,294
	raíces	35,8 ± 5,2	0,142	20,2	
<i>Senecio jacobea</i> L.	zonas aéreas	1,31 ± 0,14	0,005	0,738	0,036
	raíces	8,25 ± 0,08	0,033	4,66	
	zonas aéreas	1,73 ± 0,03	0,007	0,978	0,210
	raíces				

Tabla 4.17. – Continuación.

		As (mg kg ⁻¹)	FB _{total}	FB _{soluble}	FT
50 m					
<i>Agrostis castellana</i> (Boiss. & Reut.)	raíces	14,1 ± 2,2	0,035	6,06	
	zonas aéreas	1,34 ± 0,07	0,003	0,577	0,095
<i>Carduus tenuiflorus</i> Curt.	raíces	1,36 ± 0,44	0,003	0,585	
	zonas aéreas	0,992 ± 0,088	0,002	0,427	0,730
<i>Eryngium campestre</i> L.	raíces	6,95 ± 1,40	0,017	3,00	
	zonas aéreas	0,630 ± 0,017	0,002	0,272	0,091
<i>Kentrophyllum lanatum</i> (L.) DC.	raíces	4,25 ± 1,20	0,011	1,83	
	zonas aéreas	1,17 ± 0,03	0,003	0,505	0,276
<i>Rumex acetosella</i> L.	raíces	9,14 ± 0,65	0,023	3,94	
	zonas aéreas	1,87 ± 0,58	0,005	0,805	0,204
<i>Senecio jacobea</i> L.	raíces	4,74 ± 0,32	0,012	2,04	
	zonas aéreas	1,23 ± 0,25	0,003	0,530	0,260
75 m					
<i>Agrostis castellana</i> (Boiss. & Reut.)	raíces	15,0 ± 2,8	0,027	3,40	
	zonas aéreas	2,55 ± 0,05	0,005	0,577	0,170
<i>Carduus tenuiflorus</i> Curt.	raíces	3,18 ± 0,97	0,006	0,720	
	zonas aéreas	1,30 ± 0,68	0,002	0,294	0,408
<i>Eryngium campestre</i> L.	raíces	13,0 ± 1,4	0,024	2,95	
	zonas aéreas	0,248 ± 0,120	0,0004	0,056	0,019
<i>Kentrophyllum lanatum</i> (L.) DC.	raíces	23,9 ± 1,9	0,043	5,41	
	zonas aéreas	0,373 ± 0,008	0,001	0,084	0,015
<i>Senecio jacobea</i> L.	raíces	5,71 ± 0,69	0,010	1,29	
	zonas aéreas	2,38 ± 0,81	0,004	0,538	0,417
100 m					
<i>Carduus tenuiflorus</i> Curt.	raíces	2,55 ± 0,20	0,006	0,502	
	zonas aéreas	0,569 ± 0,021	0,001	0,112	0,223
<i>Daphne gnidium</i> L.	raíces	3,37 ± 0,41	0,008	0,663	
	tallos	1,17 ± 0,33	0,003	0,230	0,347
<i>Eryngium campestre</i> L.	hojas	0,613 ± 0,002	0,001	0,120	0,182
	raíces	49,2 ± 0,8	0,111	9,66	
<i>Kentrophyllum lanatum</i> (L.) DC.	zonas aéreas	0,450 ± 0,007	0,001	0,088	0,009
	raíces	7,35 ± 1,83	0,017	1,44	
<i>Onopordum acanthium</i> L.	zonas aéreas	0,979 ± 0,383	0,002	0,192	0,133
	raíces	5,64 ± 0,72	0,013	1,11	
<i>Senecio jacobea</i> L.	zonas aéreas	4,93 ± 0,34	0,011	0,968	0,874
	raíces	8,34 ± 0,58	0,019	1,64	
<i>Senecio jacobea</i> L.	zonas aéreas	1,45 ± 0,07	0,003	0,285	0,174

Los FB_{total} para los tejidos aéreos de todas las especies muestran valores comprendidos en el rango 4×10^{-4} -0,12, mientras que los correspondientes FB_{soluble} varían entre 0,056 y 26,1. El valor máximo de ambos rangos corresponde a la especie *Rumex acetosella* L. cuando crece en las inmediaciones de la escombrera. Omitiendo esta especie el rango de valores para los FB_{total} resulta ser mucho más estrecho (4×10^{-4} -0,015), siendo el valor máximo reducido un orden de magnitud. Los bajos valores de FB_{total} derivados de este modo indican la relativa baja fitodisponibilidad del contenido total de As para prácticamente todas las plantas recolectadas. La especie *Eryngium campestre* L. es la que muestra los valores más bajos para los FB_{total} y FB_{soluble} en toda el área de estudio (4×10^{-4} - 5×10^{-3} y 0,056-1,11, respectivamente), en correspondencia con su reducida concentración de As ($< 10 \text{ mg kg}^{-1}$). Igualmente, las especies *Carduus tenuiflorus* Curt., *Kentrophyllum lanatum* (L.) DC. y *Centaurea jacea* L. muestran también una tendencia general de restringida acumulación de As en sus tejidos aéreos.



Concentración de As (mg kg⁻¹)

Concentración de As (mg kg⁻¹)

Figura 4.17. Concentración de As en las partes aéreas de las plantas estudiadas en el área afectada por la explotación minera de Terrubias.

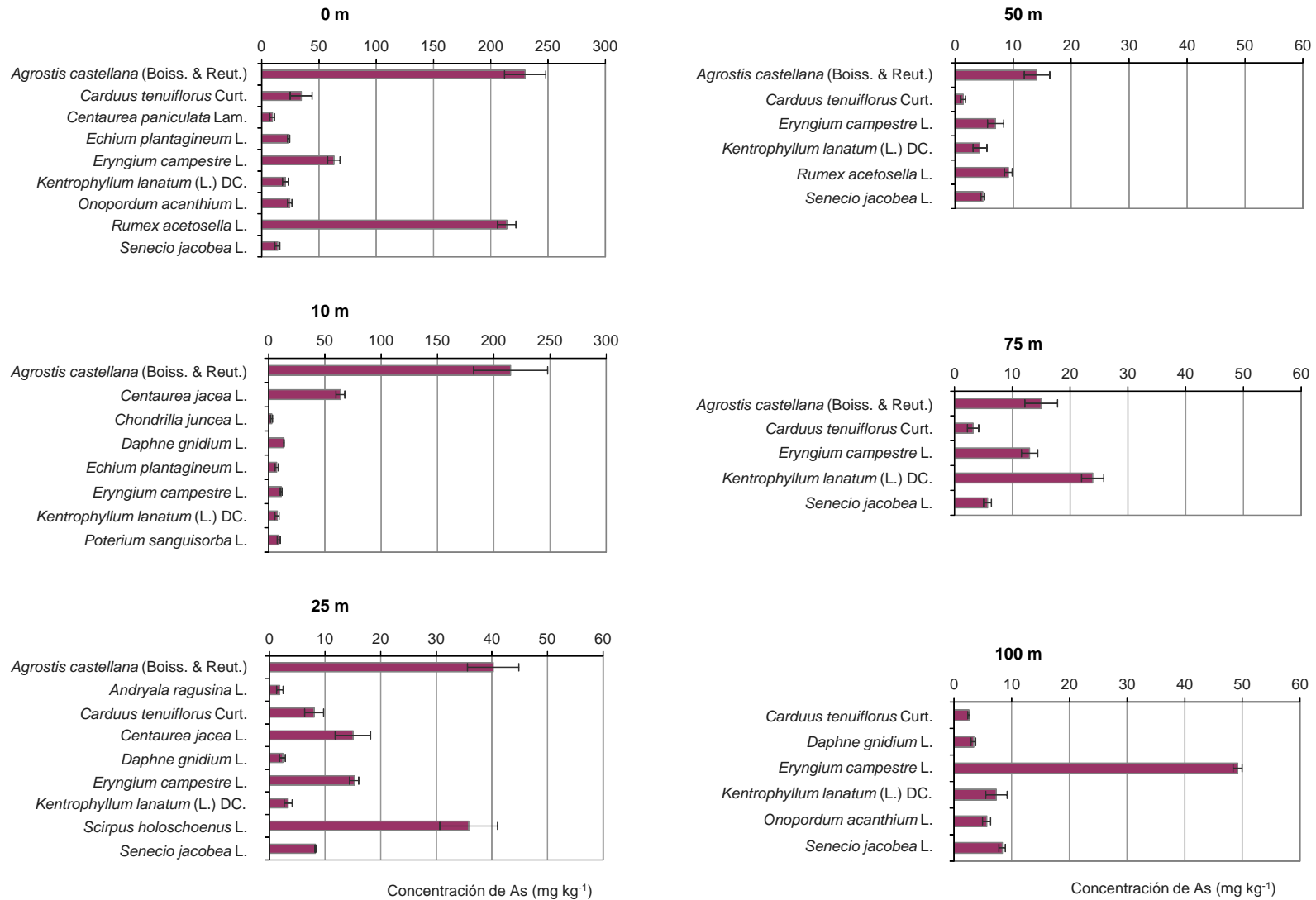


Figura 4.18. Concentración de As en las raíces de las plantas estudiadas en el área afectada por la explotación minera de Terrubias.

El contenido de As en las raíces de las plantas varía entre 1,36 y 230 mg kg⁻¹, siendo *Agrostis castellana* (Boiss. & Reut.) la planta que alcanza los valores más elevados. Previamente, esta especie ha mostrado un importante nivel de acumulación de As en sus raíces (alrededor de 1.000 mg kg⁻¹) cuando se desarrollaba en suelos del noreste de Portugal contaminados con altas concentraciones de As a causa de actividades mineras (De Koe, 1994). Igualmente, se han encontrado altos contenidos de As en sus raíces en el área minera de Barruecopardo (en torno a 650 mg kg⁻¹). Otras plantas que también muestran concentraciones relativamente importantes de As en la presente área de estudio son *Rumex acetosella* L. (hasta 214 mg kg⁻¹), *Centaurea jacea* L. (hasta 63,8 mg kg⁻¹), *Eryngium campestre* L. (hasta 63,0 mg kg⁻¹) y *Scirpus holoschoenus* L. (hasta 35,8 mg kg⁻¹). Todas estas plantas se caracterizan por ser especies rizomatosas. Los valores de los FB_{total} obtenidos para las raíces de las plantas están comprendidos en el rango 0,001-0,159 y los correspondientes FB_{soluble} oscilan entre 0,220 y 27,5. Particularmente, para las especies justamente citadas los FB_{total} y los FB_{soluble} varían en los siguientes rangos: *Agrostis castellana* (Boiss. & Reut.) (0,027-0,159 y 3,40-27,5, respectivamente), *Scirpus holoschoenus* L. (0,142 y 20,2, respectivamente), *Centaurea jacea* L. (0,028-0,059 y 5,36-8,49, respectivamente), *Eryngium campestre* L. (0,005-0,111 y 0,935-9,66, respectivamente) y *Rumex acetosella* L. (0,023-0,114 y 3,94-25,6, respectivamente). Cuando se comparan los especímenes de las plantas que crecen en similares condiciones (en los mismos sitios de muestreo) se observa que las especies *Agrostis castellana* (Boiss. & Reut.) y *Scirpus holoschoenus* L. son las que presentan los mayores contenidos de As en sus raíces y, por lo tanto, los valores más altos para los FB_{total} y los FB_{soluble}, indicando su mayor potencial para retener As a nivel de las raíces. Los FT muestran valores que oscilan entre 0,009 y 2,02, presentando la mayoría de las plantas valores < 1. Las plantas que presentan menores FT son las especies *Agrostis castellana* (Boiss. & Reut.) (0,038-0,170), *Scirpus holoschoenus* L. (0,036), *Centaurea jacea* L. (0,028-0,032) y *Eryngium campestre* L. (0,009-0,147). En lo que respecta a *Rumex acetosella* L., esta especie muestra FT relativamente importantes (hasta 1,02), especialmente cuando las concentraciones de As en los suelos son elevadas.

La vegetación que crece en esta área minera desarrolla su tolerancia al As mediante una estrategia excluyente ya que las plantas muestran concentraciones bajas de este elemento en sus tejidos o una restringida translocación del mismo a sus partes aéreas. Éste es el comportamiento típico de las plantas que colonizan suelos contaminados con As (Wang et al., 2002). Únicamente la especie *Rumex acetosella* L. no responde a estas características. Dicha especie puede ser considerada como una planta índice puesto que su absorción y su translocación de As reflejan los niveles de este elemento en el suelo. De las plantas excluyentes, las especies *Agrostis castellana* (Boiss. & Reut.), *Scirpus holoschoenus* L., *Centaurea jacea* L. y *Eryngium campestre* L. reúnen características apropiadas para ser usadas en estrategias de fitoestabilización. Estas plantas acumulan concentraciones de As relativamente importantes a nivel de sus raíces, muestran baja translocación de este elemento a sus tejidos aéreos y son plantas perennes. Esta última característica les permite retener el As

por periodos prolongados de tiempo, dado que las plantas perennes se introducen lentamente en el ciclo de descomposición. De estas cuatro especies, *Centaurea jacea* L. y *Eryngium campestre* L. son capaces de crecer en un amplio rango de condiciones edáficas, mientras que para el desarrollo de las especies *Agrostis castellana* (Boiss. & Reut.) y *Scirpus holoschoenus* L. son preferibles suelos ácidos. La presencia de humedad también es requerida en el caso de la última especie, lo que podría suponer su principal limitación para colonizar esta área.

4.3. SAN ANTONIO

4.3.1. CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA BÁSICA DE LOS SUELOS

Los parámetros derivados de la caracterización fisicoquímica básica de los suelos de esta área minera y de las muestras pertenecientes a la escombrera se indican en las Tablas 4.18 y 4.19, respectivamente.

Los suelos presentan valores de pH neutros o ligeramente alcalinos, estando comprendidos en el rango 7,0-7,8. El contenido de carbonato cálcico varía entre el 7,6% y el 21,8% en la capa superior de los suelos, disminuyendo progresivamente de forma importante con la profundidad. La materia orgánica en estos suelos presenta niveles considerables, con contenidos que oscilan entre el 2,5% y el 5,1% en su capa superior. El contenido total de óxidos de Fe varía entre el 1,0% y el 3,4%, mientras que el de óxidos de Fe amorfos presenta valores comprendidos entre el 0,46% y el 1,3%. La fracción arenosa es la mayoritaria ($\leq 65\%$), no obstante, las fracciones de limo y arcilla llegan a alcanzar valores de hasta alrededor del 35% y del 30%, respectivamente. La capacidad de intercambio catiónico de los suelos es en cualquier caso moderada, oscilando en un estrecho rango (6,7-12,0 $\text{cmol}(+) \text{kg}^{-1}$).

Las muestras pertenecientes a la escombrera presentan valores de pH neutros o muy ligeramente alcalinos, oscilando en el rango 6,9-7,6. El contenido de carbonato cálcico varía entre el 1,7% y el 12,7%. La materia orgánica presenta valores situados en su mayoría en torno al 2-3%. El contenido total de óxidos de Fe se incluye en el rango 2,1-3,9% y el de óxidos de Fe amorfos varía entre el 0,21% y el 0,69%. La fracción arenosa es igualmente la mayoritaria ($\leq 71\%$), aunque las fracciones de limo y arcilla llegan a alcanzar también importantes niveles, de hasta alrededor del 30% y del 37%, respectivamente. La capacidad de intercambio catiónico muestra valores situados en su mayoría en torno a 2-5 $\text{cmol}(+) \text{kg}^{-1}$.

Tabla 4.18. Características fisicoquímicas básicas de los suelos afectados por la mina San Antonio.

Distancia (m)	Profundidad (cm)	pH	CaCO ₃ (%)	MO (%)	Fe ₂ O ₃ Totales (%)	Fe ₂ O ₃ Amorfos (%)	Arena (%)	Limo (%)	Arcilla (%)	Textura ^a	CIC (cmol(+) kg ⁻¹)
0	0-10	7,3	8,7	5,1	2,9	1,3	50,9	28,5	20,6	F	12,0
0	10-20	7,3	3,7	3,6	3,1	1,3	52,0	36,7	11,3	F	10,7
0	20-30	7,4	3,0	2,2	2,3	1,1	47,7	34,8	17,5	F	9,9
0	30-40	7,3	2,8	1,5	2,1	0,84	41,6	35,5	22,9	F	9,9
0	40-50	7,1	2,0	1,2	1,0	0,49	34,6	33,7	31,7	Fa	10,9
50	0-10	7,6	7,6	2,6	1,6	0,83	51,4	28,8	19,8	F	8,5
50	10-20	7,7	7,1	2,3	3,4	0,80	49,3	30,6	20,1	F	8,4
50	20-30	7,5	1,6	1,4	2,9	0,65	42,5	32,6	24,9	F	10,5
50	30-40	7,2	0,43	0,70	1,8	0,50	46,3	26,4	27,3	FaAr	10,0
50	40-50	7,0	0,32	0,49	2,9	0,46	48,1	22,7	29,2	FaAr	6,7
100	0-10	7,7	21,6	2,5	2,7	0,75	65,6	18,2	16,2	FAr	6,7
100	10-20	7,8	6,3	1,2	2,5	0,78	60,5	18,1	21,4	FaAr	8,8
100	20-30	7,8	1,8	1,0	2,2	0,70	67,4	18,2	14,4	FAr	9,5

^a F: Franco; Fa: Franco arcilloso; FAr: Franco arenoso; FaAr: Franco arcillo-arenoso.

Tabla 4.19. Características fisicoquímicas básicas de las muestras de la escombrera de la mina San Antonio.

Muestra	pH	CaCO ₃ (%)	MO (%)	Fe ₂ O ₃ Totales (%)	Fe ₂ O ₃ Amorfos (%)	Arena (%)	Limo (%)	Arcilla (%)	Textura ^a	CIC (cmol(+) kg ⁻¹)
E-1	7,6	9,3	3,4	2,1	0,69	71,4	14,5	14,1	FAr	4,6
E-2	7,3	1,7	3,7	2,7	0,44	38,4	30,9	30,7	Fa	5,3
E-3	7,3	12,7	1,8	3,0	0,57	76,5	11,6	11,9	FAr	2,2
E-4	6,9	8,0	3,7	2,8	0,47	64,9	18,4	16,7	FAr	3,4
E-5	7,5	7,6	2,3	3,8	0,52	56,5	20,3	23,2	FaAr	4,7
E-6	7,5	5,7	3,6	3,4	0,21	46,2	17,7	36,1	aAr	4,6
E-7	7,1	5,2	18,8	3,9	0,63	37,7	24,8	37,5	Fa	14,0

^a FAr: Franco arenoso; Fa: Franco arcilloso; FaAr: Franco arcillo-arenoso; aAr: Arcillo-arenoso.

4.3.2. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA DE LOS SUELOS

De acuerdo con el análisis por difracción de rayos X (Figuras A.4 y A.5 del Anexo A), los suelos en esta área minera están principalmente constituidos por cuarzo, calcita y moscovita, junto con algunas arcillas como illita, caolinita y clorita. Las muestras de la escombrera muestran similar composición mineralógica. Adicionalmente, en las muestras correspondientes a los sitios de muestreo E-3 y E-5 también se detectan minerales de Sb, concretamente clinocervantita ($\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$) e hidroxicalcioromeita ($\text{CaSb}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$). Estos minerales secundarios son los miembros finales de la secuencia de oxidación de la estibina. Los minerales del grupo de la romeita son estables a pH alto (Courtin-Nomade et al., 2012). Se considera que estas fases pueden jugar un papel importante en la reducción de la movilidad del Sb en ambientes alcalinos contaminados con Sb y con importante presencia de Ca (Lalinská-Voleková et al., 2012; Roper et al., 2012).

4.3.3. CARACTERIZACIÓN AMBIENTAL DE LOS SUELOS

4.3.3.1. Concentración total y soluble de Sb en los suelos

La concentración total y soluble del Sb presente en los suelos de esta área minera y en las muestras pertenecientes a la escombrera se indica en las Tablas 4.20 y 4.21, respectivamente. Asimismo, las concentraciones totales y solubles de Sb en los suelos se representan en las Figuras 4.19 y 4.20, respectivamente, y las correspondientes a la escombrera en las Figuras 4.21 y 4.22.

La concentración total de Sb encontrada en los suelos indica un alto nivel de contaminación, con valores que oscilan entre 585 y 3.184 mg kg^{-1} en la capa superior del suelo. Estos contenidos disminuyen de forma progresiva con la profundidad, mostrando valores bastante más reducidos (29,2-296 mg kg^{-1}) en la capa más profunda del suelo. En cualquier caso, esos contenidos superan de forma importante el rango crítico de concentraciones por encima del cual se considera que la toxicidad por Sb es posible (5-10 mg kg^{-1} ; Kabata-Pendias & Pendias, 1992). La concentración soluble de Sb muestra valores comprendidos dentro del rango 4,9-27,2 mg kg^{-1} en la capa superior del suelo, disminuyendo también a lo largo del perfil. Estas altas concentraciones solubles, aunque representan < 2% de los contenidos totales, pueden resultar peligrosas para el ecosistema circundante. A esos niveles solubles de Sb existe un alto riesgo de absorción y acumulación de este elemento por parte de las plantas y de transferencia del mismo a los recursos acuáticos por lixiviación o escorrentía (Okkenhaug et al., 2011; Hiller et al., 2012). El Sb es fácilmente absorbido por las plantas si éste está presente en los suelos en forma soluble (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007). Se han propuesto valores de 1-2 mg kg^{-1} como rango crítico de concentraciones de Sb en las plantas por encima del cual se pueden producir efectos tóxicos en plantas no tolerantes (MacNicol & Beckett, 1985). Las concentraciones típicas de Sb disuelto en aguas no contaminadas son normalmente < 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Filella et al., 2002). Este valor es ampliamente superado por las concentraciones de Sb

presentes en los lixiviados obtenidos a partir de la capa superior de los suelos del área objeto de estudio ($490\text{-}2.720 \mu\text{g L}^{-1}$).

Tabla 4.20. Concentración total y soluble de Sb en los suelos afectados por la mina San Antonio.

Distancia (m)	Profundidad (cm)	Sb total (mg kg^{-1})	Sb soluble (mg kg^{-1})
0	0-10	3.184 ± 32	$17,6 \pm 0,3$
0	10-20	2.499 ± 69	$10,8 \pm 1,1$
0	20-30	1.410 ± 34	$6,48 \pm 0,14$
0	30-40	844 ± 45	$4,50 \pm 0,23$
0	40-50	296 ± 32	$3,94 \pm 0,64$
10	0-10	969 ± 30	$7,32 \pm 0,34$
10	10-20	620 ± 29	$4,41 \pm 0,33$
10	20-30	318 ± 26	$0,518 \pm 0,229$
10	30-40	172 ± 4	$0,085 \pm 0,035$
10	40-50	124 ± 2	$0,183 \pm 0,047$
25	0-10	2.630 ± 42	$13,2 \pm 0,2$
25	10-20	1.868 ± 41	$10,7 \pm 1,2$
25	20-30	544 ± 36	$5,01 \pm 0,03$
25	30-40	275 ± 4	$1,22 \pm 0,25$
25	40-50	110 ± 1	$0,330 \pm 0,068$
50	0-10	993 ± 32	$9,32 \pm 0,42$
50	10-20	952 ± 35	$7,93 \pm 0,13$
50	20-30	200 ± 4	$3,31 \pm 0,30$
50	30-40	$37,8 \pm 1,9$	$0,155 \pm 0,028$
50	40-50	$38,7 \pm 0,7$	$0,015 \pm 0,001$
75	0-10	585 ± 35	$4,88 \pm 0,28$
75	10-20	213 ± 2	$3,25 \pm 0,05$
75	20-30	210 ± 2	$1,32 \pm 0,26$
75	30-40	$43,2 \pm 3,5$	$0,323 \pm 0,019$
75	40-50	$29,2 \pm 3,9$	$0,252 \pm 0,019$
100	0-10	2.081 ± 54	$27,2 \pm 2,1$
100	10-20	780 ± 29	$11,0 \pm 1,3$
100	20-30	254 ± 1	$4,98 \pm 0,62$

Tabla 4.21. Concentración total y soluble de Sb en las muestras de la escombrera de la mina San Antonio.

Muestra	Sb total (mg kg^{-1})	Sb soluble (mg kg^{-1})
E-1	9.993 ± 75	$72,3 \pm 2,0$
E-2	12.091 ± 246	$66,2 \pm 1,8$
E-3	19.223 ± 574	$67,6 \pm 2,7$
E-4	6.019 ± 202	$37,3 \pm 1,0$
E-5	73.896 ± 4.074	109 ± 4
E-6	3.759 ± 110	$46,8 \pm 3,9$
E-7	8.760 ± 70	175 ± 4

La concentración total de Sb en las muestras de la escombrera está comprendida en el rango $3.759\text{-}73.896 \text{ mg kg}^{-1}$. Los valores más altos corresponden a las muestras de los sitios E-3 y E-5 en los que los minerales de Sb (clínocervantita y/o hidroxicalciromeita) han sido detectados. La concentración soluble de Sb en las muestras de la escombrera varía entre $37,3$

y 175 mg kg^{-1} . Estos valores exceden muy ampliamente la concentración límite de Sb (5 mg kg^{-1}) establecida por la Decisión del Consejo 2003/33/CE para la admisión de residuos en vertederos de residuos peligrosos, indicando que es necesario el tratamiento previo de estos residuos para su admisión en tales vertederos. Los altos niveles solubles de Sb presentes en la escombrera indican la gran dimensión de la posible dispersión de Sb desde la escombrera al área circundante a través de procesos de lixiviación o escorrentía.

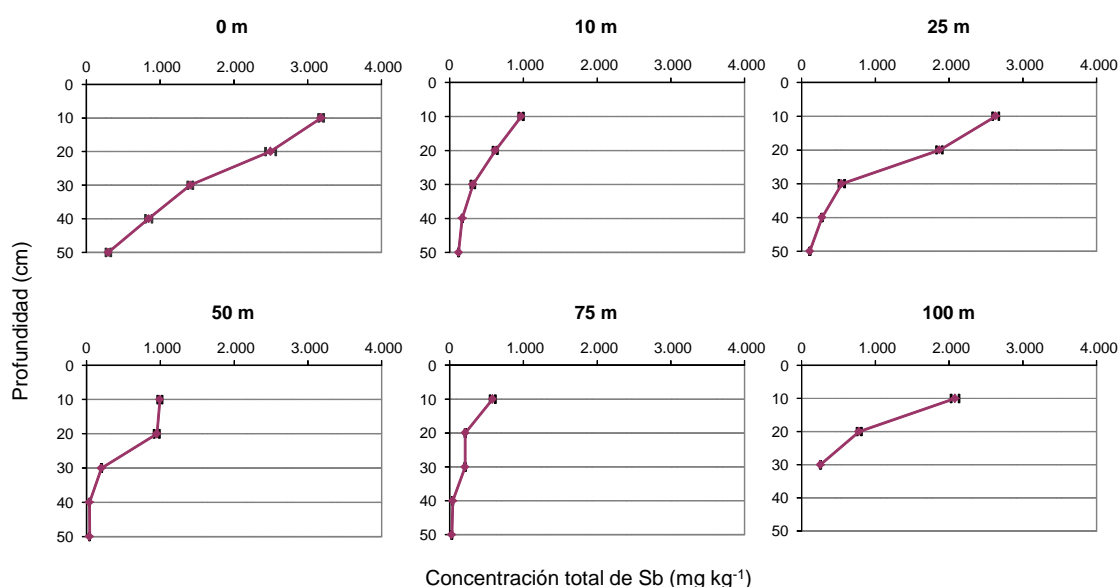


Figura 4.19. Distribución horizontal y vertical de la concentración total de Sb en los suelos afectados por la mina San Antonio.

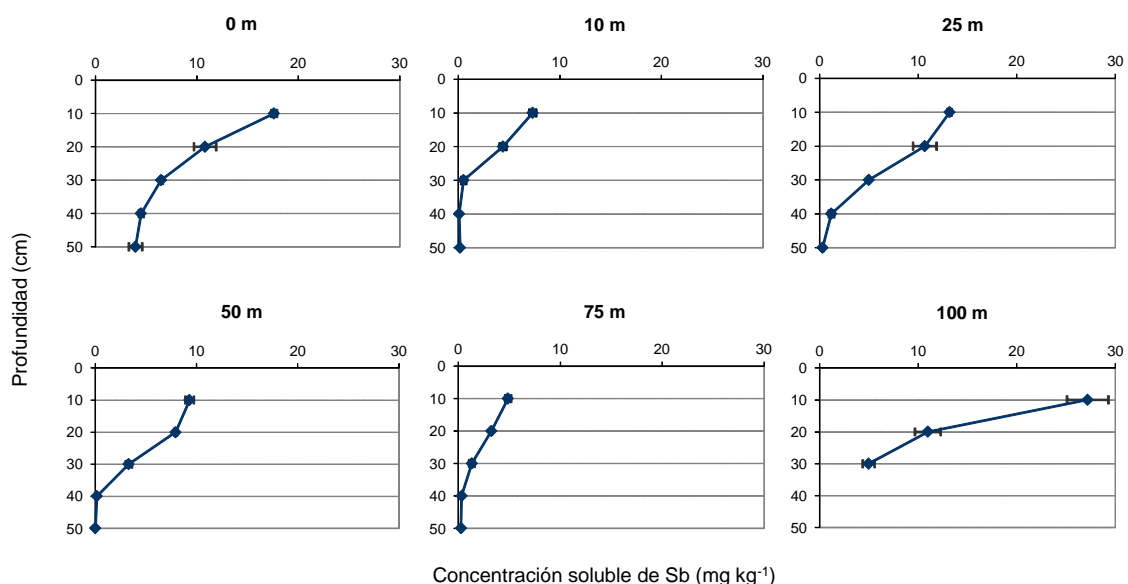


Figura 4.20. Distribución horizontal y vertical de la concentración soluble de Sb en los suelos afectados por la mina San Antonio.

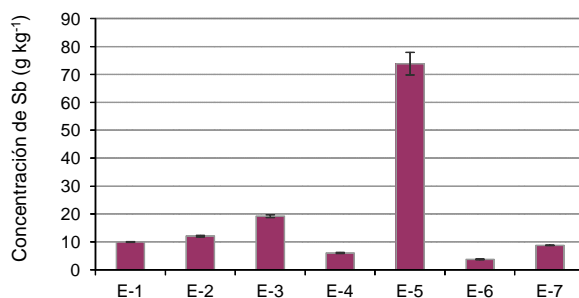


Figura 4.21. Concentración total de Sb en las muestras de la escombrera de la mina San Antonio.

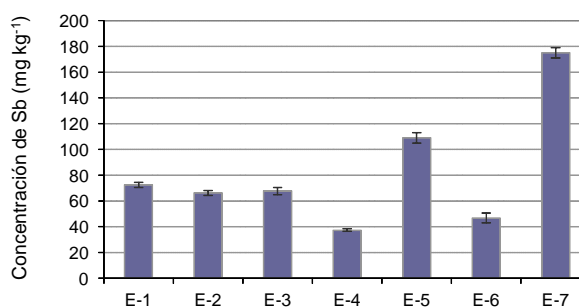


Figura 4.22. Concentración soluble de Sb en las muestras de la escombrera de la mina San Antonio.

4.3.3.2. Distribución de Sb entre las fracciones del suelo

4.3.3.2.1. Protocolo BCR modificado

La concentración de Sb en las fracciones soluble en ácido, reducible, oxidable y residual de los suelos y de las muestras de la escombrera determinada de acuerdo con el protocolo BCR modificado (Rauret et al., 1999) se indica en las Tablas 4.22 y 4.23, respectivamente. Su correspondiente distribución en dichas fracciones se refleja en las Figuras 4.23 y 4.24.

De acuerdo con esta extracción secuencial, el Sb en los suelos de esta área minera se encuentra mayoritariamente presente en la fracción residual, con proporciones comprendidas dentro del rango 84-99%. La distribución de Sb en las fracciones soluble en ácido, reducible y oxidable es bastante limitada, mostrando valores de hasta el 7, 4 y 9%, respectivamente. A pesar de las reducidas cantidades relativas de Sb que se liberarían bajo diferentes condiciones ambientales, éstas incrementarían de forma importante los riesgos ambientales, dados los elevados contenidos totales de Sb en los suelos. Existe una alta correlación positiva entre la concentración de Sb liberada por los suelos bajo condiciones ácidas y el contenido de carbonato cálcico en los suelos ($R = 0,9552$; $p < 0,001$). A este respecto, la precipitación de la fase $\text{Ca}(\text{Sb}(\text{OH})_6)_2$ ha sido propuesta como posible responsable del control de la movilidad del Sb en suelos alcalinos altamente contaminados con este elemento (Johnson et al., 2005). Se han encontrado también importantes correlaciones positivas entre la concentración de Sb

liberada bajo condiciones reductoras y el contenido de óxidos de Fe amorfos en los suelos ($R = 0,6969$; $p < 0,01$), y entre la concentración de Sb liberada bajo condiciones oxidantes y el contenido de materia orgánica en los suelos ($R = 0,7291$; $p < 0,01$). Estas correlaciones sugieren la importante contribución de estos componentes del suelo en la inmovilización del Sb en la fracción reducible y oxidable.

Tabla 4.22. Concentración de Sb en las fracciones soluble en ácido, reducible, oxidable y residual de los suelos afectados por la mina San Antonio.

Distancia (m)	Profundidad (cm)	Fracción soluble en ácido	Fracción reducible	Fracción oxidable	Fracción residual
		Sb (mg kg^{-1})	Sb (mg kg^{-1})	Sb (mg kg^{-1})	Sb (mg kg^{-1})
0	0-10	19,6 ± 2,6	85,0 ± 6,3	23,8 ± 1,3	2.884 ± 611
0	10-20	8,64 ± 0,11	56,2 ± 0,1	16,8 ± 1,2	2.499 ± 575
0	20-30	5,52 ± 0,34	39,2 ± 3,7	1,75 ± 0,76	1.420 ± 25
0	30-40	n.d.	10,2 ± 1,9	1,95 ± 0,85	876 ± 2
0	40-50	n.d.	4,16 ± 0,11	9,40 ± 1,70	265 ± 53
50	0-10	9,40 ± 2,15	39,8 ± 3,3	13,7 ± 2,8	993 ± 12
50	10-20	9,16 ± 2,66	40,0 ± 3,8	15,3 ± 3,6	897 ± 56
50	20-30	2,00 ± 0,78	2,62 ± 0,16	10,9 ± 2,3	183 ± 24
50	30-40	0,800 ± 0,152	0,120 ± 0,049	n.d.	37,1 ± 5,9
50	40-50	2,48 ± 0,52	n.d.	3,13 ± 0,18	30,2 ± 5,0
100	0-10	33,1 ± 0,1	88,2 ± 6,0	19,7 ± 2,7	2.077 ± 21
100	10-20	9,52 ± 1,28	20,9 ± 1,8	5,15 ± 1,73	727 ± 49
100	20-30	n.d.	3,78 ± 0,19	15,5 ± 0,6	244 ± 21

n.d.: no detectado.

Tabla 4.23. Concentración de Sb en las fracciones soluble en ácido, reducible, oxidable y residual de las muestras de la escombrera de la mina San Antonio.

Muestra	Fracción soluble en ácido	Fracción reducible	Fracción oxidable	Fracción residual
	Sb (mg kg^{-1})	Sb (mg kg^{-1})	Sb (mg kg^{-1})	Sb (mg kg^{-1})
E-1	309 ± 17	566 ± 61	41,0 ± 4,1	6.950 ± 956
E-2	122 ± 7	299 ± 12	35,6 ± 3,5	11.302 ± 768
E-3	237 ± 30	1.265 ± 30	35,5 ± 2,6	15.994 ± 1.249
E-4	165 ± 5	414 ± 48	41,1 ± 5,8	5.390 ± 264
E-5	447 ± 16	1.323 ± 98	55,6 ± 4,8	72.626 ± 7.925
E-6	108 ± 10	209 ± 7	28,8 ± 2,8	3.517 ± 224
E-7	274 ± 14	584 ± 41	109 ± 16	8.938 ± 305

El Sb en la escombrera muestra una distribución similar a la encontrada en los suelos. La mayoría del Sb está también presente en la fracción residual, con proporciones que varían entre el 88% y el 98%. La distribución de Sb en las fracciones soluble en ácido, reducible y oxidable es bastante escasa, mostrando valores comprendidos en los rangos 0,6-4%, 1-8% y 0,07-2%, respectivamente. El Sb en estas fracciones, aunque representa una reducida

proporción de su contenido total en la escombrera, implica igualmente un importante riesgo para el entorno circundante si cambios en las condiciones ambientales provocan su liberación.

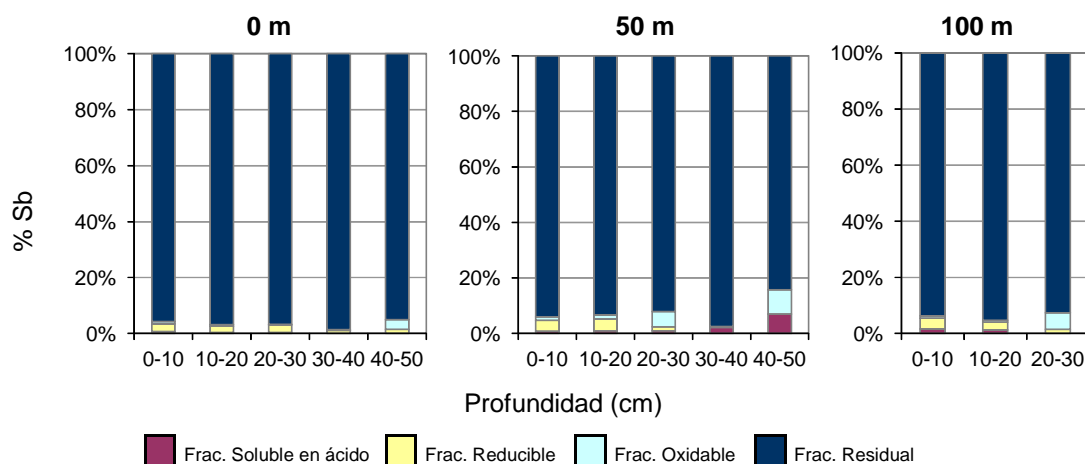


Figura 4.23. Distribución de Sb en las fracciones soluble en ácido, reducible, oxidable y residual de los suelos afectados por la mina San Antonio.

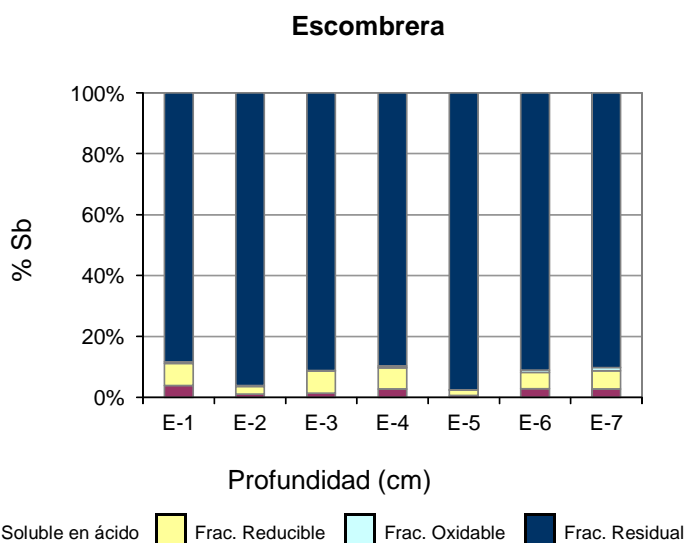


Figura 4.24. Distribución de Sb en las fracciones soluble en ácido, reducible, oxidable y residual en las muestras de la escombrera de la mina de San Antonio.

4.3.4. ESTUDIO DE LA VEGETACIÓN TOLERANTE

El contenido de Sb en los tejidos aéreos y en las raíces de las diferentes especies de plantas recolectadas de los suelos y de la escombrera de esta área minera se indica en las Tablas 4.24 y 4.25. Igualmente, dicho contenido se representa en las Figuras 4.25 y 4.26 para las especies de plantas muestreadas en los suelos y en las Figuras 4.27 y 4.28 para las muestreadas en la escombrera. Los factores de bioacumulación y translocación también se incluyen en las tablas indicadas.

Tabla 4.24. Contenido de Sb en las plantas presentes en los suelos afectados por la mina San Antonio y factores de bioacumulación y translocación.

		Sb (mg kg ⁻¹)	FB _{total}	FB _{soluble}	FT
0 m					
<i>Anthemis arvensis</i> L.	raíces	45,4 ± 9,0	0,014	2,58	
	zonas aéreas	39,0 ± 0,1	0,012	2,22	0,860
<i>Carduus tenuiflorus</i> Curt.	raíces	22,9 ± 3,3	0,007	1,30	
	zonas aéreas	24,6 ± 1,3	0,008	1,40	1,08
<i>Hordeum murinum</i> L.	raíces	102 ± 12	0,032	5,80	
	zonas aéreas	9,77 ± 0,93	0,003	0,555	0,096
<i>Inula pulicaria</i> L.	raíces	44,9 ± 2,7	0,014	2,55	
	zonas aéreas	39,1 ± 0,6	0,012	2,22	0,870
10 m					
<i>Anthemis arvensis</i> L.	raíces	39,0 ± 5,4	0,040	5,33	
	zonas aéreas	16,9 ± 2,9	0,017	2,32	0,434
<i>Hordeum murinum</i> L.	raíces	102 ± 11	0,105	13,9	
	zonas aéreas	4,87 ± 1,20	0,005	0,665	0,048
<i>Inula pulicaria</i> L.	raíces	56,7 ± 7,9	0,059	7,75	
	zonas aéreas	36,9 ± 3,7	0,038	5,04	0,651
25 m					
<i>Anthemis arvensis</i> L.	raíces	45,6 ± 1,9	0,017	3,44	
	zonas aéreas	10,0 ± 1,6	0,004	0,759	0,220
<i>Carduus tenuiflorus</i> Curt.	raíces	15,9 ± 2,9	0,006	1,20	
	zonas aéreas	15,1 ± 0,6	0,006	1,14	0,950
<i>Hordeum murinum</i> L.	raíces	77,8 ± 9,3	0,030	5,88	
	zonas aéreas	1,77 ± 0,01	0,001	0,133	0,023
<i>Inula pulicaria</i> L.	raíces	53,0 ± 7,9	0,020	4,00	
	zonas aéreas	38,0 ± 6,3	0,014	2,87	0,717
50 m					
<i>Anthemis arvensis</i> L.	raíces	20,0 ± 3,4	0,020	2,15	
	zonas aéreas	12,3 ± 0,2	0,012	1,32	0,613
<i>Hordeum murinum</i> L.	raíces	89,2 ± 0,6	0,090	9,57	
	zonas aéreas	2,73 ± 0,59	0,003	0,293	0,031
<i>Inula pulicaria</i> L.	raíces	47,7 ± 2,9	0,048	5,12	
	zonas aéreas	27,0 ± 3,6	0,027	2,90	0,567
<i>Kentrophyllum lanatum</i> (L.) DC.	raíces	6,40 ± 1,09	0,006	0,687	
	zonas aéreas	4,75 ± 0,21	0,005	0,509	0,742
75 m					
<i>Anthemis arvensis</i> L.	raíces	20,5 ± 0,5	0,035	4,21	
	zonas aéreas	7,88 ± 0,18	0,013	1,62	0,384
<i>Hordeum murinum</i> L.	raíces	35,8 ± 5,7	0,061	7,33	
	zonas aéreas	1,81 ± 0,38	0,003	0,371	0,051
<i>Inula pulicaria</i> L.	raíces	36,9 ± 1,1	0,063	7,55	
	zonas aéreas	21,3 ± 1,1	0,036	4,36	0,578
<i>Xanthium spinosum</i> L.	raíces	43,3 ± 0,6	0,074	8,86	
	zonas aéreas	22,0 ± 1,7	0,038	4,51	0,508
100 m					
<i>Anthemis arvensis</i> L.	raíces	54,8 ± 7,4	0,026	2,02	
	zonas aéreas	14,0 ± 1,0	0,007	0,514	0,255
<i>Hordeum murinum</i> L.	raíces	55,1 ± 6,3	0,026	2,03	
	zonas aéreas	2,31 ± 0,18	0,001	0,085	0,042
<i>Inula pulicaria</i> L.	raíces	55,9 ± 2,7	0,027	2,06	
	zonas aéreas	25,9 ± 3,0	0,012	0,953	0,463
<i>Kentrophyllum lanatum</i> (L.) DC.	raíces	33,0 ± 4,7	0,016	1,22	
	zonas aéreas	3,71 ± 0,21	0,002	0,136	0,112

La concentración de Sb en los tejidos aéreos de las plantas presentes en los suelos de esta área minera muestra valores comprendidos en el rango 1,8-39,1 mg kg⁻¹. La concentración más elevada corresponde a la especie *Inula pulicaria* L., mientras que la especie *Hordeum murinum* L. presenta la concentración más baja. En cualquier caso, estos contenidos superan ampliamente el nivel normal de Sb en las plantas terrestres (< 0,2 mg kg⁻¹; Alloway, 1995). Los

valores de los FB_{total} obtenidos para las partes aéreas de las plantas varían entre 0,001 y 0,038. Los correspondientes $FB_{soluble}$ presentan valores mucho más elevados (alrededor de dos órdenes de magnitud superiores), oscilando entre 0,085 y 5,04.

La concentración de Sb en las raíces de las plantas que crecen en los suelos de esta área minera está comprendida en el rango 6,4-102 $mg\ kg^{-1}$. Los valores extremos de este rango corresponden a las especies *Kentrophyllum lanatum* (L.) DC. y *Hordeum murinum* L., respectivamente. Los FB_{total} obtenidos para las raíces de las plantas muestran valores que oscilan entre 0,006 y 0,105. Los correspondientes $FB_{soluble}$ también presentan valores mucho más elevados (alrededor de dos órdenes de magnitud superiores), variando entre 0,687 y 13,9. Los valores de los FT están comprendidos dentro del rango 0,023-1,08. La especie *Carduus tenuiflorus* Curt. muestra FT alrededor de 1, mientras que la especie *Hordeum murinum* L. es la única con $FT < 0,1$.

Entre las plantas que colonizan los suelos de esta área minera, la especie *Hordeum murinum* L. destaca por su comportamiento excluyente. Esta planta muestra una limitada concentración de Sb en sus tejidos aéreos aun cuando la concentración de Sb es alta en el suelo o en sus raíces.

Tabla 4.25. Contenido de Sb en las plantas presentes en la escombrera de la mina San Antonio y factores de bioacumulación y translocación.

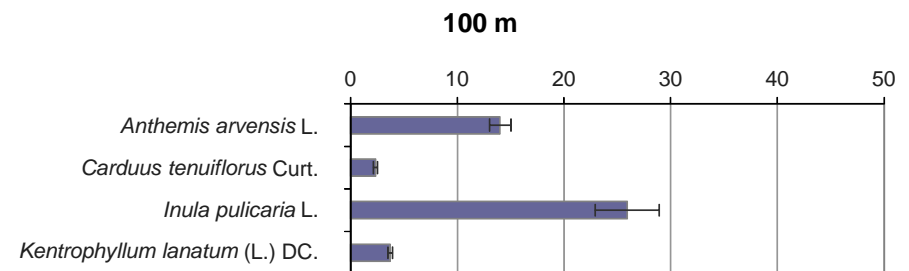
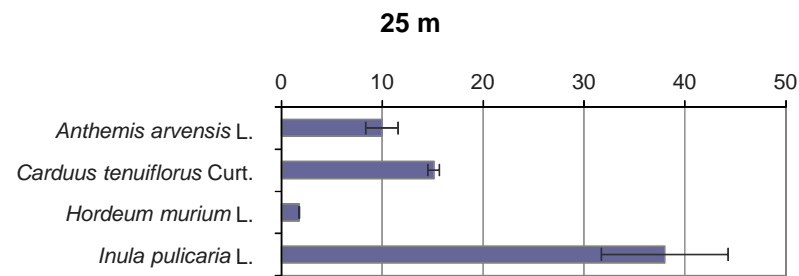
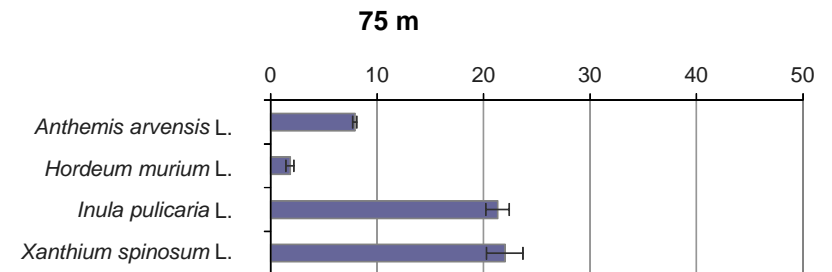
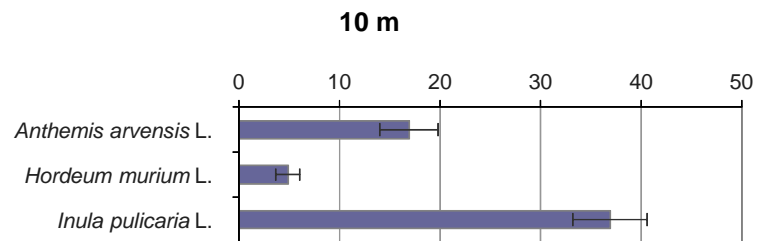
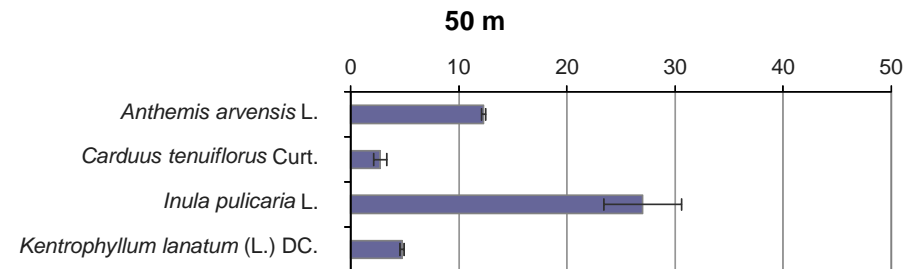
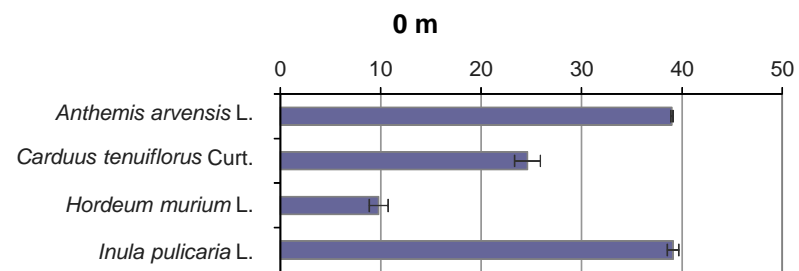
		Sb ($mg\ kg^{-1}$)	FB_{total}	$FB_{soluble}$	FT
E-1					
<i>Kentrophyllum lanatum</i> (L.) DC.	raíces	86,2 ± 9,0	0,009	1,19	
	zonas aéreas	34,6 ± 1,3	0,003	0,479	0,401
E-2					
<i>Rubus idaeus</i> L.	raíces	107 ± 5	0,009	1,61	
	tallos	7,32 ± 1,00	< 0,001	0,110	0,068
	hojas	21,9 ± 2,0	0,002	0,331	0,205
E-3					
<i>Carduus tenuiflorus</i> Curt.	raíces	167 ± 15	0,009	2,48	
	zonas aéreas	340 ± 28	0,018	5,04	2,03
E-4					
<i>Carduus tenuiflorus</i> Curt.	raíces	23,8 ± 3,1	0,004	0,637	
	zonas aéreas	25,8 ± 3,7	0,004	0,692	1,09
<i>Inula pulicaria</i> L.	raíces	50,6 ± 6,6	0,008	1,36	
	zonas aéreas	40,2 ± 4,2	0,007	1,08	0,795
<i>Retama sphaerocarpa</i> (L.) Boiss.	raíces	64,4 ± 7,9	0,011	1,73	
	zonas aéreas	14,9 ± 0,8	0,002	0,401	0,232
E-5					
<i>Cistus ladanifer</i> L.	raíces	253 ± 37	0,003	2,33	
	tallos	1,34 ± 0,98	< 0,001	0,012	0,005
	hojas	152 ± 15	0,002	1,40	0,602
E-6					
<i>Quercus rotundifolia</i> Lam.	raíces	124 ± 20	0,033	2,65	
	tallos	38,3 ± 1,1	0,010	0,818	0,309
	hojas	26,1 ± 1,5	0,007	0,558	0,211
E-7					
<i>Daphne gnidium</i> L.	raíces	296 ± 17	0,034	1,69	
	tallos	40,3 ± 1,6	0,005	0,230	0,136
	hojas	50,8 ± 2,8	0,006	0,290	0,171

La concentración de Sb en los tejidos aéreos de las plantas herbáceas y en las hojas de las plantas leñosas presentes en la escombrera muestra valores comprendidos en el rango

14,9-340 mg kg⁻¹. Los valores extremos de este rango corresponden a las especies *Retama sphaerocarpa* (L.) Boiss. y *Carduus tenuiflorus* Curt., respectivamente. La especie *Cistus ladanifer* L. también muestra una elevada concentración de Sb (> 150 mg kg⁻¹). En estudios realizados previamente en otras áreas mineras también se ha encontrado que esta última especie es capaz de acumular en sus hojas altos contenidos de Sb (Pratas et al., 2005; Murciego et al., 2007). Los FB_{total} obtenidos para los tejidos aéreos de las plantas herbáceas y para las hojas de las plantas leñosas muestran valores que varían entre 0,002 y 0,018. Los correspondientes FB_{soluble} también presentan valores mucho más elevados, oscilando entre 0,290 y 5,04.

La concentración de Sb en las raíces de las plantas presentes en la escombrera muestra valores comprendidos en el rango 23,8-296 mg kg⁻¹. Las especies *Daphne gnidium* L. y *Cistus ladanifer* L. son las que acumulan las concentraciones más altas de Sb en sus raíces (> 250 mg kg⁻¹). En la vegetación ribereña de otra área minera contaminada con Sb se han encontrado contenidos bastante más elevados de Sb (hasta 954 mg kg⁻¹) en las raíces de la especie *Paspalum distichum* L. (Telford et al., 2009). Los FB_{total} obtenidos para las raíces de las plantas presentes en la escombrera varían entre 0,003 y 0,034, mientras que los correspondientes FB_{soluble} oscilan entre 0,637 y 2,65. Los valores de los FT (de las raíces a los tejidos aéreos de las plantas herbáceas y a las hojas de las plantas leñosas) muestran valores comprendidos en el rango 0,171-2,03. El valor más bajo corresponde a la especie *Daphne gnidium* L., mientras que la especie *Carduus tenuiflorus* Curt. presenta el más elevado.

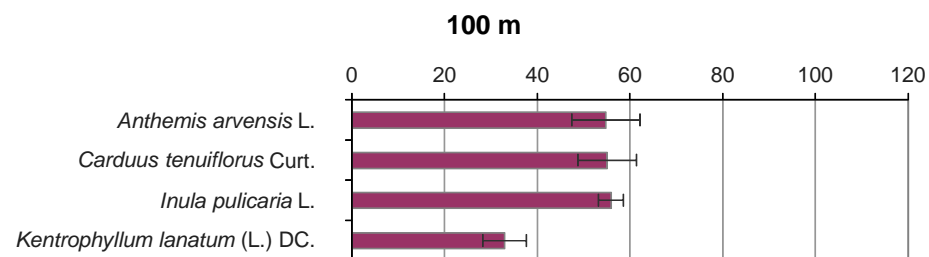
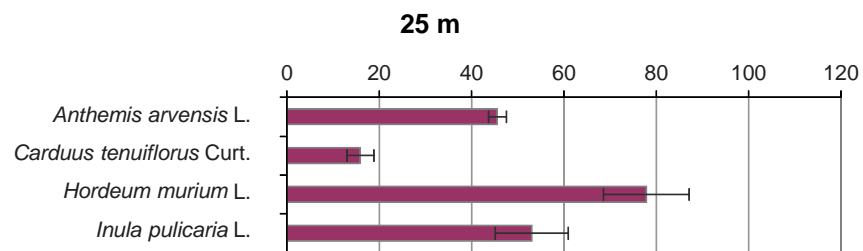
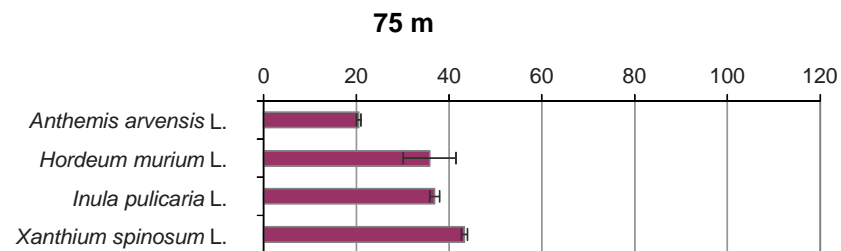
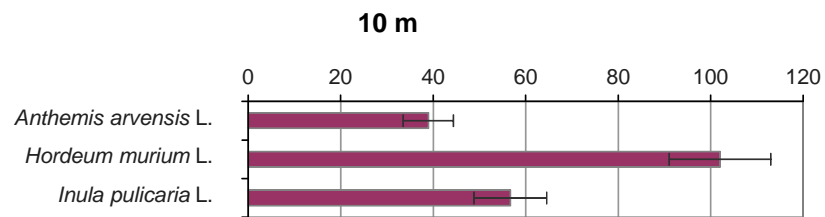
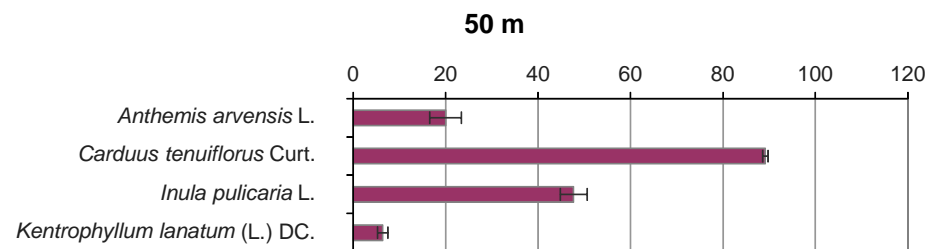
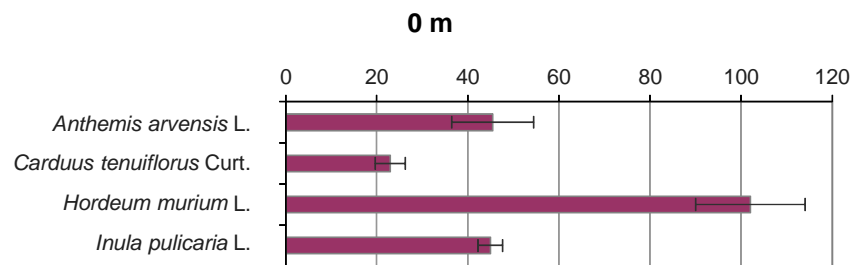
Entre las plantas capaces de desarrollarse en la escombrera, el arbusto *Daphne gnidium* L. destaca por su relativa alta capacidad para acumular Sb a nivel de las raíces (296 mg kg⁻¹), sus bajos FB_{soluble} en sus tejidos aéreos (< 0,290) y sus bajos FT (< 0,171). Estas características junto con su ciclo perenne sugieren la potencial aplicabilidad de esta especie en estrategias de fitoestabilización de suelos contaminados con Sb. Además, esta especie es capaz de crecer en un amplio rango de condiciones edáficas, puede desarrollarse a nivel del mar y en alturas de hasta en torno a 1.400 m y tolera un amplio rango de temperaturas, lo que aumenta su posible uso en diferentes hábitats.



Concentración de Sb (mg kg⁻¹)

Concentración de Sb (mg kg⁻¹)

Figura 4.25. Concentración de Sb en las partes aéreas de las plantas estudiadas en el área afectada por la mina San Antonio.



Concentración de Sb (mg kg⁻¹)

Concentración de Sb (mg kg⁻¹)

Figura 4.26. Concentración de Sb en las raíces de las plantas estudiadas en el área afectada por la mina San Antonio.

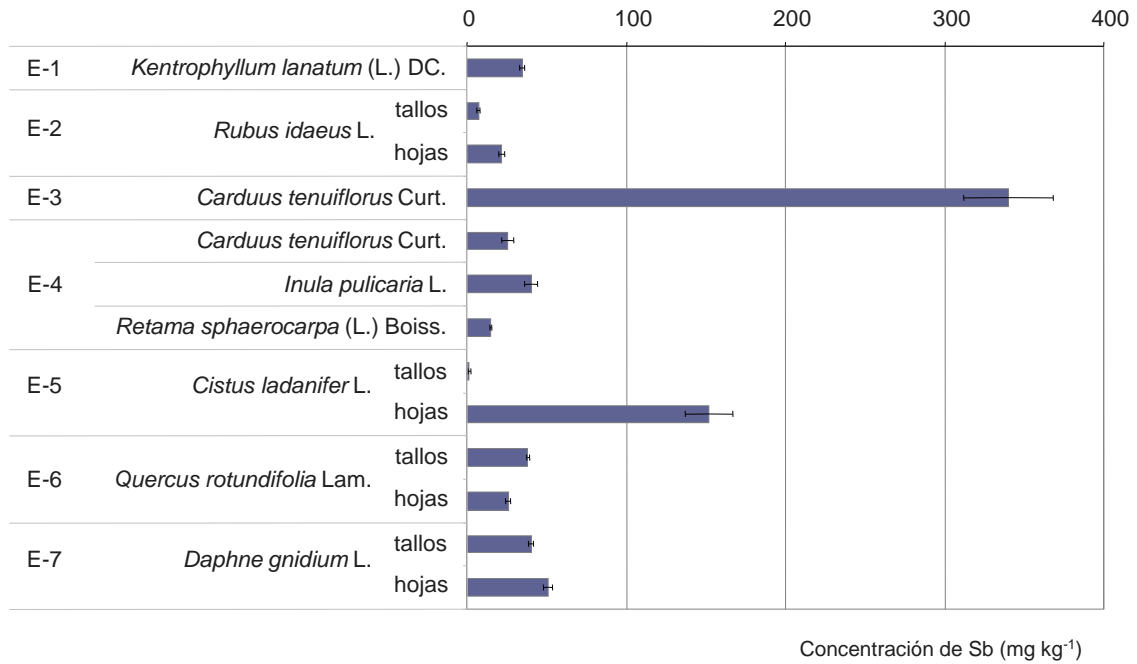


Figura 4.27. Concentración de Sb en las partes aéreas de las plantas estudiadas en la escombrera de la mina San Antonio.

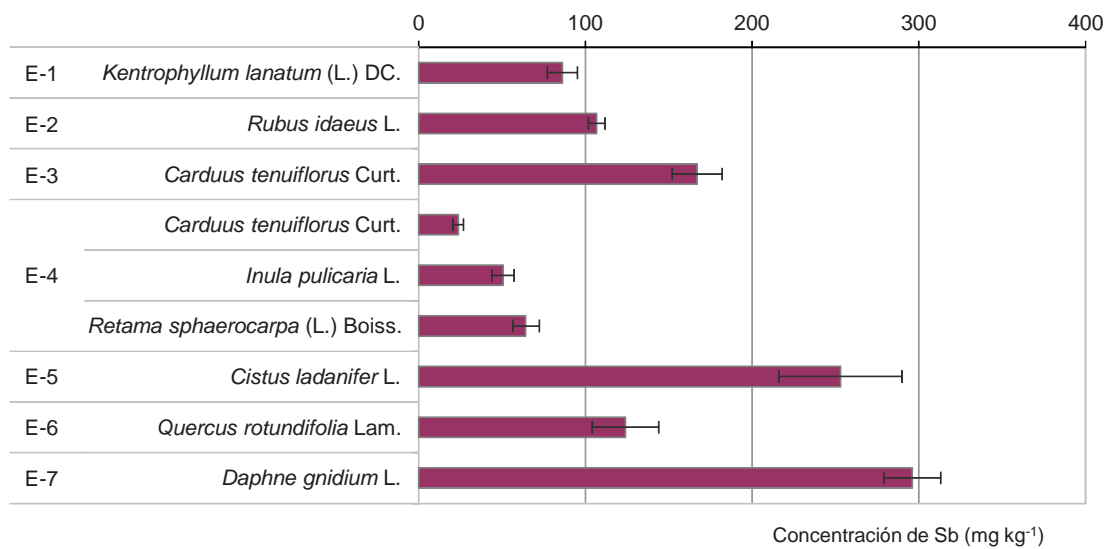


Figura 4.28. Concentración de Sb en las raíces de las plantas estudiadas en la escombrera de la mina San Antonio.

4.4. CLARA

4.4.1. CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA BÁSICA DE LOS SUELOS

Los parámetros derivados de la caracterización fisicoquímica básica de los suelos de esta área minera se indican en la Tabla 4.26.

Los suelos presentan valores de pH neutros o ligeramente alcalinos, estando comprendidos en el rango 6,6-8,0. El pH de los suelos aumenta levemente a lo largo del perfil. El contenido de carbonato cálcico muestra valores de hasta el 4,5%. La materia orgánica en estos suelos presenta niveles moderados, con contenidos que varían entre el 0,97% y el 2,6% en su capa superior. El contenido total de óxidos de Fe oscila entre el 1,6% y el 3,8%, mientras que el de óxidos de Fe amorfos presenta valores dentro del rango 0,14-0,28%, suponiendo una pequeña fracción del total (< 15%). El fósforo asimilable en estos suelos muestra valores que oscilan entre 4,2 y 29,1 mg kg⁻¹, siendo siempre niveles medios o altos (> 12 mg kg⁻¹) los presentes en sus capas superiores, dado su uso agrícola. La fracción arenosa es la dominante en los suelos, presentando éstos una textura franco arenosa. De acuerdo con esta textura, los suelos presentan una capacidad de intercambio catiónico moderada (5,6-8,9 cmol(+) kg⁻¹).

Tabla 4.26. Características fisicoquímicas básicas de los suelos del entorno de la mina Clara.

Distancia (m)	Profundidad (cm)	pH	CaCO ₃ (%)	MO (%)	Fe ₂ O ₃ Totales (%)	Fe ₂ O ₃ Amorfos (%)	Arena (%)	Limo (%)	Arcilla (%)	Textura ^a	CIC (cmol(+) kg ⁻¹)	P Asimilable (mg kg ⁻¹)
0	0-10	7,6	3,4	2,6	2,6	0,18	63,0	20,7	16,3	FAr	8,6	18,7
0	10-20	7,8	4,0	1,8	3,7	0,23	61,7	21,5	16,8	FAr	8,5	19,2
0	20-30	7,8	4,5	1,6	3,8	0,24	61,5	21,8	16,7	FAr	8,5	28,1
0	30-40	7,9	4,5	1,5	3,7	0,22	65,7	18,9	15,4	FAr	8,0	13,3
0	40-50	8,0	2,4	0,62	2,3	0,16	71,1	15,5	13,4	FAr	6,8	10,6
0	50-60	8,0	1,7	0,40	1,6	0,14	71,1	15,8	13,2	FAr	7,1	13,8
25	0-10	6,6	n.d.	1,3	2,0	0,28	71,1	16,1	12,8	FAr	8,0	29,1
25	10-20	6,8	n.d.	1,1	2,8	0,25	72,4	15,3	12,3	FAr	8,9	23,1
25	20-30	7,2	0,60	1,0	3,0	0,18	71,1	15,9	13,0	FAr	8,4	18,6
25	30-40	7,5	1,1	1,0	2,9	0,27	72,6	15,1	12,2	FAr	7,1	19,0
25	40-50	7,8	1,4	0,52	2,5	0,18	76,0	14,1	9,8	FAr	6,2	11,9
25	50-60	7,7	1,1	0,71	2,9	0,24	75,0	15,0	9,9	FAr	8,2	15,0
75	0-10	7,1	n.d.	0,97	1,8	0,18	73,7	15,7	10,6	FAr	6,8	12,7
75	10-20	7,3	n.d.	0,91	2,6	0,22	72,5	17,0	10,5	FAr	6,9	12,2
75	20-30	7,4	n.d.	0,73	2,8	0,26	66,5	21,5	12,0	FAr	6,4	6,0
75	30-40	7,4	n.d.	0,35	3,6	0,19	65,4	21,6	13,0	FAr	5,6	8,4
75	40-50	7,5	n.d.	0,32	3,6	0,15	60,7	25,0	14,3	FAr	5,8	4,2

^a FAr: Franco arenoso.

n.d.: no detectado.

4.4.2. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA DE LOS SUELOS

De acuerdo con el análisis por difracción de rayos X (Figura A.6 del Anexo A) los suelos en esta área de estudio están principalmente compuestos por cuarzo, albita y moscovita, junto con algunas arcillas como caolinita, illita y montmorillonita. No se aprecian diferencias importantes en la composición mineralógica entre las diferentes muestras de suelo.

4.4.3. CARACTERIZACIÓN AMBIENTAL DE LOS SUELOS

4.4.3.1. Concentración total y soluble de Sb, As y Pb en los suelos

Las concentraciones totales y solubles de Sb, As y Pb presentes en los suelos de esta área minera se indican en las Tablas 4.27 y 4.28, respectivamente, y se reflejan en las Figuras 4.29 y 4.30.

Tabla 4.27. Concentración total de Sb, As y Pb en los suelos afectados por la mina Clara.

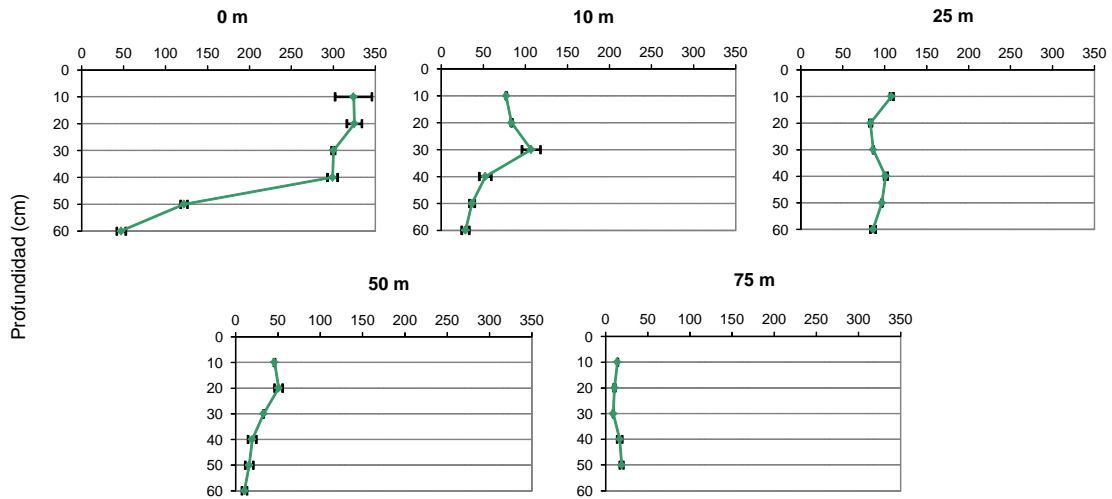
Distancia (m)	Profundidad (cm)	Sb (mg kg ⁻¹)	As (mg kg ⁻¹)	Pb (mg kg ⁻¹)
0	0-10	324 ± 22	463 ± 42	7.845 ± 443
0	10-20	325 ± 9	511 ± 10	7.737 ± 83
0	20-30	300 ± 2	392 ± 4	5.652 ± 61
0	30-40	299 ± 6	526 ± 16	10.291 ± 439
0	40-50	122 ± 4	379 ± 2	8.233 ± 197
0	50-60	46,9 ± 5,3	188 ± 2	3.418 ± 31
10	0-10	77,1 ± 0,4	376 ± 4	7.151 ± 133
10	10-20	83,4 ± 0,8	430 ± 1	7.344 ± 3
10	20-30	107 ± 11	383 ± 23	7.974 ± 464
10	30-40	52,3 ± 7,1	263 ± 27	5.048 ± 547
10	40-50	36,5 ± 3,0	202 ± 15	2.550 ± 191
10	50-60	28,7 ± 4,4	193 ± 15	1.978 ± 156
25	0-10	108 ± 2	758 ± 18	10.662 ± 263
25	10-20	83,0 ± 1,4	740 ± 28	9.659 ± 351
25	20-30	86,2 ± 0,4	761 ± 5	11.513 ± 13
25	30-40	101 ± 2	742 ± 8	15.075 ± 143
25	40-50	96,6 ± 0,2	578 ± 7	11.076 ± 43
25	50-60	86,0 ± 3,0	748 ± 29	9.319 ± 310
50	0-10	46,0 ± 0,8	340 ± 22	4.923 ± 360
50	10-20	50,9 ± 4,9	384 ± 29	5.089 ± 6
50	20-30	33,2 ± 0,2	306 ± 4	3.450 ± 1
50	30-40	19,7 ± 4,7	281 ± 22	1.521 ± 376
50	40-50	16,3 ± 4,8	274 ± 21	1.485 ± 301
50	50-60	10,6 ± 3,1	267 ± 26	557 ± 34
75	0-10	14,1 ± 0,5	246 ± 8	757 ± 7
75	10-20	10,6 ± 0,8	212 ± 6	571 ± 13
75	20-30	9,19 ± 0,19	232 ± 1	154 ± 1
75	30-40	16,8 ± 3,0	288 ± 27	76,7 ± 1,1
75	40-50	19,1 ± 2,1	298 ± 7	68,0 ± 2,3

Tabla 4.28. Concentración soluble de Sb, As y Pb en los suelos afectados por la mina Clara.

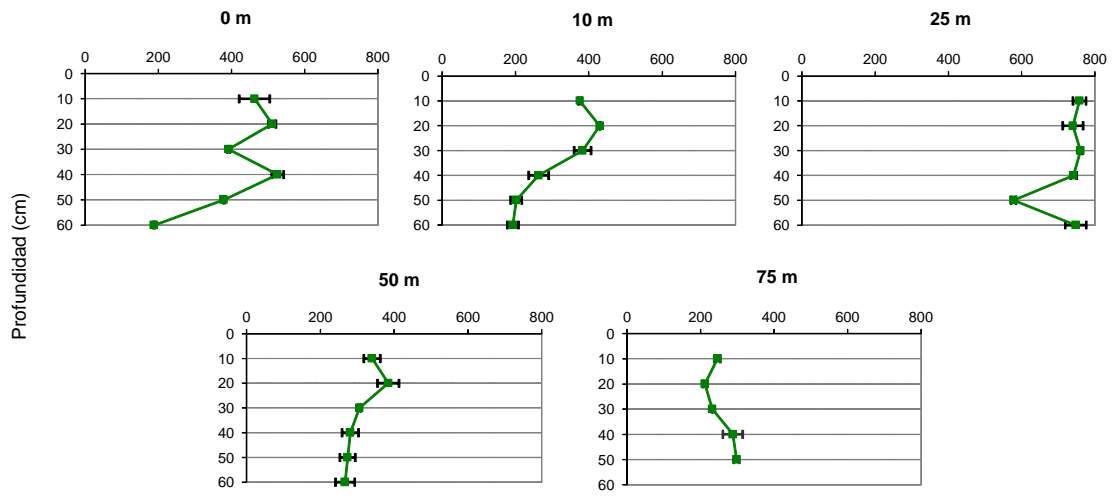
Distancia (m)	Profundidad (cm)	Sb (mg kg ⁻¹)	As (mg kg ⁻¹)	Pb (mg kg ⁻¹)
0	0-10	0,627 ± 0,041	0,416 ± 0,014	0,803 ± 0,046
0	10-20	0,594 ± 0,004	0,311 ± 0,033	0,633 ± 0,131
0	20-30	0,620 ± 0,041	0,346 ± 0,001	1,14 ± 0,10
0	30-40	0,779 ± 0,029	0,376 ± 0,003	1,17 ± 0,01
0	40-50	0,583 ± 0,033	0,367 ± 0,004	2,14 ± 0,36
0	50-60	0,234 ± 0,046	0,438 ± 0,005	1,28 ± 0,02
10	0-10	0,196 ± 0,026	0,795 ± 0,058	8,34 ± 0,03
10	10-20	0,349 ± 0,037	0,652 ± 0,032	5,40 ± 0,43
10	20-30	0,245 ± 0,006	0,753 ± 0,022	5,77 ± 0,42
10	30-40	0,131 ± 0,029	0,738 ± 0,022	6,98 ± 0,55
10	40-50	0,043 ± 0,014	0,796 ± 0,033	4,11 ± 0,13
10	50-60	0,027 ± 0,012	0,861 ± 0,054	3,61 ± 0,36
25	0-10	0,128 ± 0,014	0,836 ± 0,053	2,06 ± 0,14
25	10-20	0,210 ± 0,033	0,628 ± 0,050	1,42 ± 0,13
25	20-30	0,143 ± 0,002	0,340 ± 0,012	0,350 ± 0,173
25	30-40	0,391 ± 0,012	0,364 ± 0,014	0,209 ± 0,041
25	40-50	0,431 ± 0,003	0,307 ± 0,007	0,225 ± 0,141
25	50-60	0,302 ± 0,037	0,243 ± 0,044	0,168 ± 0,002
50	0-10	0,105 ± 0,020	0,742 ± 0,050	4,61 ± 0,06
50	10-20	0,383 ± 0,033	0,890 ± 0,045	5,45 ± 0,04
50	20-30	0,066 ± 0,010	0,631 ± 0,023	3,55 ± 0,11
50	30-40	0,023 ± 0,015	0,475 ± 0,039	2,16 ± 0,06
50	40-50	0,013 ± 0,014	0,530 ± 0,033	1,88 ± 0,04
50	50-60	n.d.	0,521 ± 0,042	1,69 ± 0,01
75	0-10	0,005 ± 0,003	0,333 ± 0,031	0,417 ± 0,120
75	10-20	0,003 ± 0,003	0,348 ± 0,025	0,807 ± 0,105
75	20-30	n.d.	0,509 ± 0,047	0,197 ± 0,023
75	30-40	n.d.	0,513 ± 0,057	0,111 ± 0,007
75	40-50	0,009 ± 0,002	0,673 ± 0,029	0,070 ± 0,006

n.d.: no detectado.

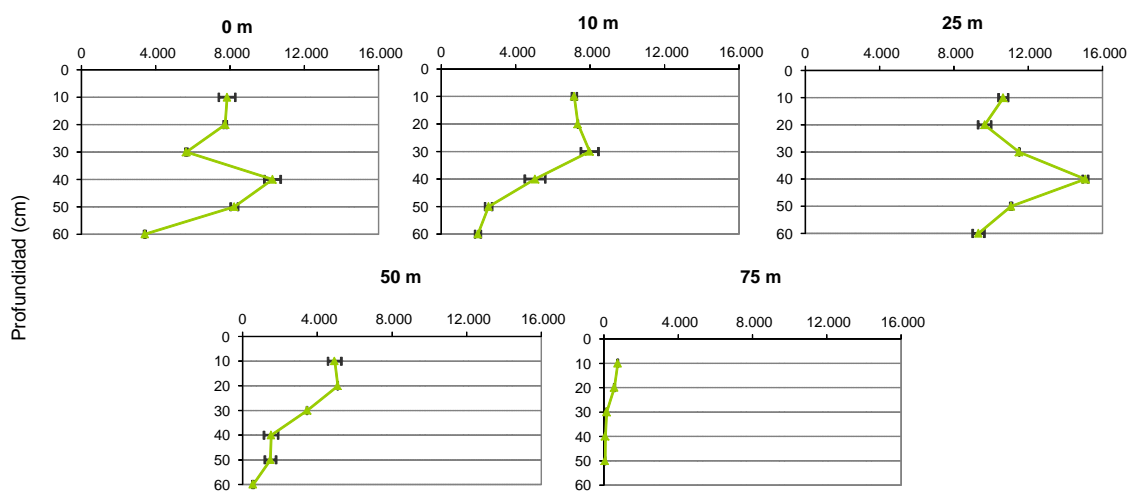
Las concentraciones totales de Sb, As y Pb encontradas en el terreno de cultivo objeto de estudio reflejan un alto nivel de contaminación del suelo, con valores comprendidos en la capa superior del suelo en los rangos 14,1-324, 246-758 y 757-10.662 mg kg⁻¹, respectivamente. Estos valores superan sustancialmente los rangos de concentraciones críticos por encima de los cuales la toxicidad es posible (5-10, 20-50 y 100-400 mg kg⁻¹, respectivamente; Kabata-Pendias & Pendias, 1992). Los límites inferiores de estos rangos (5, 20 y 100 mg kg⁻¹) han sido propuestos como concentraciones máximas tolerables de Sb, As y Pb en suelos agrícolas (Ewers, 1991). Por lo tanto, en un principio, el riesgo de transferencia de estos elementos tóxicos desde el suelo hasta los cultivos parece ser importante. En general, las concentraciones se mantienen en sus niveles más elevados en el entorno de los pozos mineros, mostrando solo una evidente tendencia decreciente cuando la distancia a éstos es igual o superior a 50 m. Asimismo, las concentraciones muestran valores más o menos similares a lo largo de la capa arable del suelo (0-30/40 cm), mostrando únicamente un importante descenso en las capas más profundas del suelo.



Concentración total de Sb (mg kg⁻¹)



Concentración total de As (mg kg⁻¹)



Concentración total de Pb (mg kg⁻¹)

Figura 4.29. Distribución horizontal y vertical de la concentración total de Sb, As y Pb en los suelos afectados por la mina Clara.

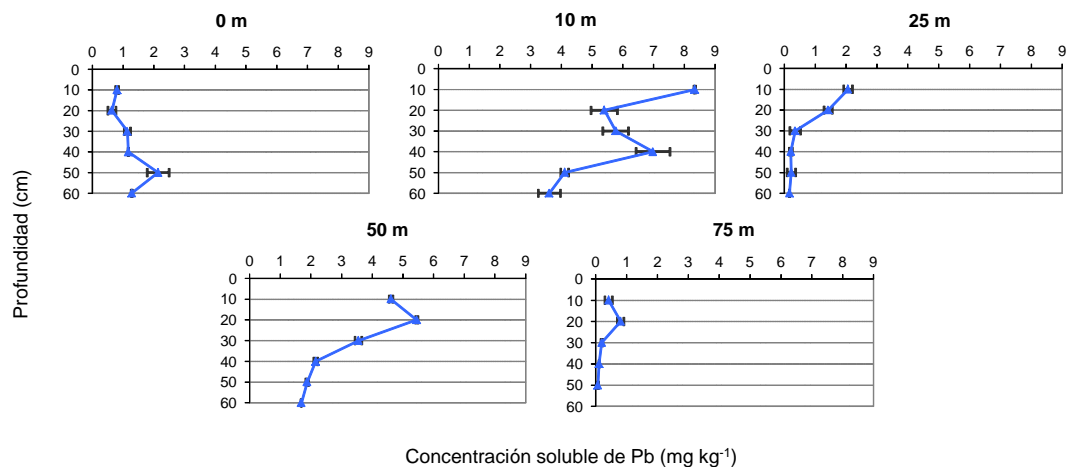
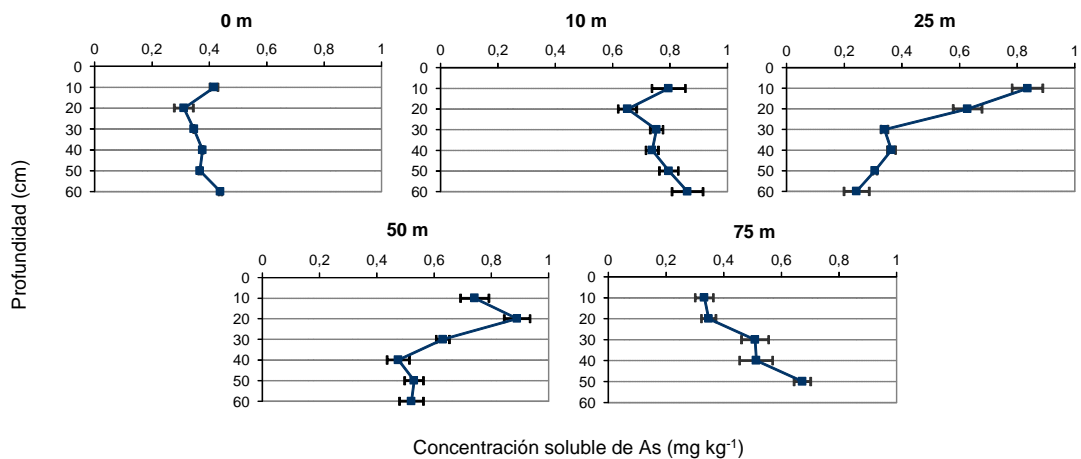
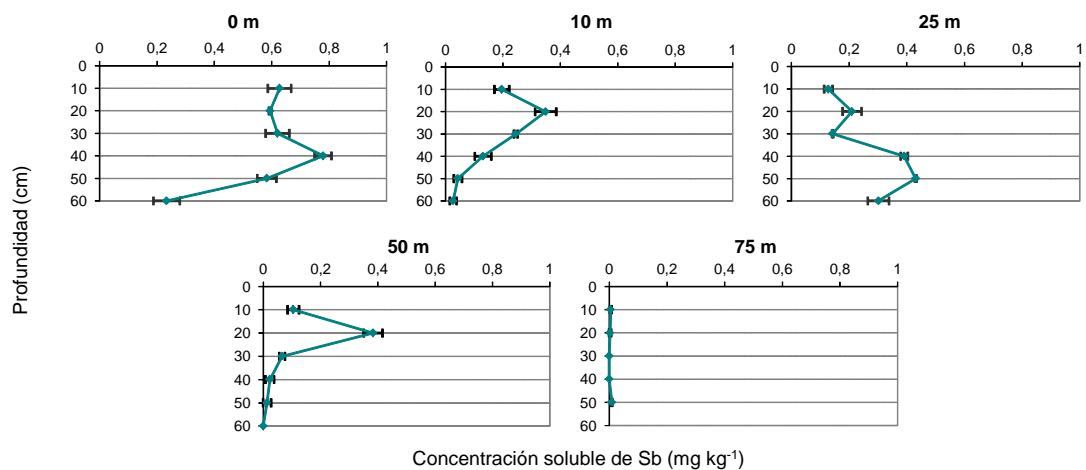


Figura 4.30. Distribución horizontal y vertical de la concentración soluble de Sb, As y Pb en los suelos afectados por la mina Clara.

Los contenidos solubles de Sb, As y Pb en el terreno de cultivo objeto de estudio presentan valores que varían en los rangos < 0,01-0,779, 0,243-0,836 y 0,070-8,34 mg kg⁻¹, respectivamente. Aunque estas concentraciones representan < 1% de los contenidos totales son preocupantes para el medio ambiente y para la salud humana, más aún teniendo en cuenta el uso agrícola de estos suelos. Los valores límite recomendados para las concentraciones solubles de As y Pb en suelos agrícolas son 0,04 y 1 mg kg⁻¹, respectivamente (Bohn et al., 1985; Ewers, 1991). Por lo tanto, ambos contenidos, tanto los totales como los solubles, superan los límites recomendados para el uso seguro de suelos con fines agrícolas.

4.4.3.2. Distribución de Sb, As y Pb entre las fracciones del suelo

4.4.3.2.1. Protocolo BCR modificado

La concentración de Sb, As y Pb en las fracciones soluble en ácido, reducible, oxidable y residual de los suelos del terreno agrícola objeto de estudio determinada de acuerdo con el protocolo BCR modificado (Rauret et al., 1999) se indica en la Tabla 4.29. La distribución de estos elementos en dichas fracciones se refleja en las Figuras 4.31, 4.32 y 4.33.

De acuerdo con esta extracción secuencial, el Sb se distribuye mayoritariamente en la fracción residual, alcanzando proporciones > 97%. La distribución de este elemento en las otras fracciones es muy reducida. Los valores en la fracción oxidable varían entre el 0,1% y el 2%, en la fracción soluble en ácido son < 1% y en la fracción reducible resultan inapreciables. Por lo tanto, el riesgo de una movilización adicional de Sb y dispersión a otros compartimentos ambientales bajo diferentes circunstancias ambientales parece mínimo.

El As se distribuye principalmente en la fracción residual, alcanzando proporciones comprendidas en el rango 58-99%. En la fracción reducible también se localizan importantes niveles de As, mostrando valores que varían entre el rango 0,6-38%, mientras que su distribución en la fracción soluble en ácido (0,04-2%) y en la fracción oxidable (0,1-4%) es bastante más reducida. La presencia de As en la fracción reducible es especialmente elevada en los sitios más contaminados, en los que se muestran niveles más o menos estables a lo largo del perfil del suelo. Esta distribución indica el importante papel que juegan los (oxihidr)óxidos de Fe en la inmovilización del As en esta área contaminada. Por lo tanto, el mayor riesgo de movilización de As tendrá lugar bajo cambios ambientales que conlleven una evolución hacia condiciones reductoras. Bajo estas circunstancias se disuelven fácilmente los (oxihidr)óxidos de Fe amorfos o poco cristalinos, con la consiguiente liberación del As retenido en ellos, mientras que los compuestos cristalinos son más resistentes a tal disolución (Keon et al., 2001). Existe una importante correlación positiva entre la concentración de As liberada por los suelos bajo condiciones reductoras y el Fe disuelto a partir de las fases reducibles (Tabla 4.30), $R = 0,7435$ ($p < 0,001$).

Tabla 4.29. Concentración de Sb, As y Pb en las fracciones soluble en ácido, reducible, oxidable y residual de los suelos afectados por la mina Clara.

Distancia (m)	Profundidad (cm)	Fracción soluble en ácido	Fracción reducible	Fracción oxidable	Fracción residual	Fracción soluble en ácido	Fracción reducible	Fracción oxidable	Fracción residual	Fracción soluble en ácido	Fracción reducible	Fracción oxidable	Fracción residual
		Sb (mg kg ⁻¹)	Sb (mg kg ⁻¹)	Sb (mg kg ⁻¹)	Sb (mg kg ⁻¹)	As (mg kg ⁻¹)	As (mg kg ⁻¹)	As (mg kg ⁻¹)	As (mg kg ⁻¹)	Pb (mg kg ⁻¹)	Pb (mg kg ⁻¹)	Pb (mg kg ⁻¹)	Pb (mg kg ⁻¹)
0	0-10	0,942 ± 0,026	n.d.	0,402 ± 0,025	352 ± 17	4,14 ± 0,84	100 ± 17	12,5 ± 3,0	348 ± 15	46,9 ± 5,8	5.655 ± 575	1.084 ± 131	1.570 ± 111
0	10-20	0,906 ± 0,016	n.d.	0,406 ± 0,044	344 ± 6	2,24 ± 0,56	89,1 ± 9,1	5,22 ± 0,72	416 ± 13	51,8 ± 5,0	4.837 ± 403	550 ± 30	2.381 ± 320
0	20-30	1,04 ± 0,01	n.d.	0,411 ± 0,011	326 ± 7	3,03 ± 0,97	75,3 ± 8,5	9,90 ± 2,56	303 ± 20	82,1 ± 3,2	4.028 ± 580	424 ± 34	1.146 ± 160
0	30-40	1,09 ± 0,03	n.d.	0,361 ± 0,058	292 ± 22	0,757 ± 0,054	120 ± 16	16,8 ± 1,3	364 ± 28	223 ± 31	7.391 ± 115	1.518 ± 135	2.112 ± 236
0	40-50	0,465 ± 0,025	n.d.	0,183 ± 0,022	133 ± 8	3,15 ± 0,16	99,1 ± 2,3	7,45 ± 1,23	265 ± 23	202 ± 15	5.330 ± 494	629 ± 47	2.180 ± 15
0	50-60	0,277 ± 0,009	n.d.	0,245 ± 0,048	47,9 ± 6,5	3,43 ± 0,91	33,6 ± 8,4	2,22 ± 0,55	165 ± 14	129 ± 14	2.023 ± 202	199 ± 19	1.301 ± 158
25	0-10	0,192 ± 0,055	n.d.	0,254 ± 0,002	95,3 ± 8,3	8,31 ± 0,53	142 ± 10	9,51 ± 3,42	578 ± 34	96,6 ± 9,9	5.948 ± 632	464 ± 10	4.215 ± 477
25	10-20	0,231 ± 0,001	n.d.	0,221 ± 0,010	79,5 ± 8,4	9,07 ± 1,12	206 ± 38	21,5 ± 5,7	483 ± 24	64,4 ± 7,0	6.661 ± 261	957 ± 25	3.680 ± 120
25	20-30	0,217 ± 0,010	n.d.	0,220 ± 0,006	98,8 ± 6,7	8,38 ± 0,50	167 ± 18	24,8 ± 4,7	527 ± 34	83,7 ± 5,8	6.593 ± 394	1.530 ± 208	5.623 ± 187
25	30-40	0,645 ± 0,026	n.d.	0,270 ± 0,015	90,4 ± 3,6	5,79 ± 1,17	277 ± 17	25,2 ± 2,6	430 ± 30	92,2 ± 9,5	8.811 ± 88	2.507 ± 155	4.484 ± 203
25	40-50	0,765 ± 0,012	0,023 ± 0,003	0,330 ± 0,050	93,7 ± 6,7	3,98 ± 0,51	140 ± 15	21,9 ± 1,4	408 ± 23	90,8 ± 8,6	7.815 ± 333	1.858 ± 200	3.007 ± 365
25	50-60	0,432 ± 0,008	n.d.	0,267 ± 0,013	91,9 ± 0,6	5,91 ± 0,24	234 ± 25	22,6 ± 2,9	483 ± 18	68,0 ± 4,0	5.439 ± 150	1.016 ± 95	2.857 ± 46
75	0-10	0,063 ± 0,015	n.d.	0,174 ± 0,006	14,0 ± 1,5	1,49 ± 0,34	11,0 ± 2,1	0,944 ± 0,139	235 ± 13	16,5 ± 0,4	430 ± 37	49,9 ± 4,6	236 ± 17
75	10-20	0,078 ± 0,013	n.d.	0,177 ± 0,012	10,5 ± 3,3	1,27 ± 0,07	8,08 ± 3,94	0,443 ± 0,136	248 ± 15	22,4 ± 1,8	211 ± 32	138 ± 18	122 ± 2
75	20-30	n.d.	n.d.	0,164 ± 0,002	9,40 ± 3,92	0,927 ± 0,089	5,42 ± 0,31	0,444 ± 0,222	243 ± 2	3,62 ± 0,15	71,1 ± 1,7	23,2 ± 0,8	54,5 ± 6,6
75	30-40	n.d.	n.d.	0,174 ± 0,022	19,4 ± 16,4	0,128 ± 0,080	2,65 ± 1,18	0,772 ± 0,075	293 ± 25	3,54 ± 0,86	20,8 ± 2,9	17,3 ± 0,9	35,1 ± 7,3
75	40-50	n.d.	n.d.	0,168 ± 0,042	18,6 ± 2,9	0,969 ± 0,126	2,13 ± 0,35	2,00 ± 0,62	310 ± 27	2,35 ± 0,64	8,58 ± 0,25	23,4 ± 0,1	22,5 ± 1,1

n.d.: no detectado.

El Pb se distribuye principalmente en la fracción reducible, alcanzando proporciones comprendidas en el rango 15-71%. También se localizan niveles importantes de Pb en la fracción residual (18-46%) y en la fracción oxidable (4-42%), mientras que su distribución en la fracción soluble en ácido es bastante reducida (0,5-5%). Por lo tanto, existe un alto riesgo de movilización de Pb bajo cambios ambientales que impliquen alteraciones en las condiciones redox, sobre todo si suponen una evolución hacia condiciones reductoras. La fracción reducible es la predominante en toda el área de estudio, excepto en las capas de suelo que presentan concentraciones de Pb < 100 mg kg⁻¹. Esta distribución indica la importante contribución de los (oxihidr)óxidos de Fe y Mn en la inmovilización del Pb en esta área. El Pb tiene una gran afinidad por estas fases, particularmente por las últimas (McBride, 1994; O'Reilly & Hochella, 2003). Existe una importante correlación positiva entre la concentración de Pb liberada por los suelos bajo condiciones reductoras y el Fe y el Mn disueltos a partir de las fases reducibles (Tabla 4.30), $R = 0,7028$ ($p < 0,01$) y $0,6859$ ($p < 0,01$), respectivamente. No se ha encontrado correlación entre el Pb liberado por los suelos bajo condiciones oxidantes y el contenido de materia orgánica de los suelos, sugiriendo el predominio de los sulfuros en la fracción oxidable de estos suelos.

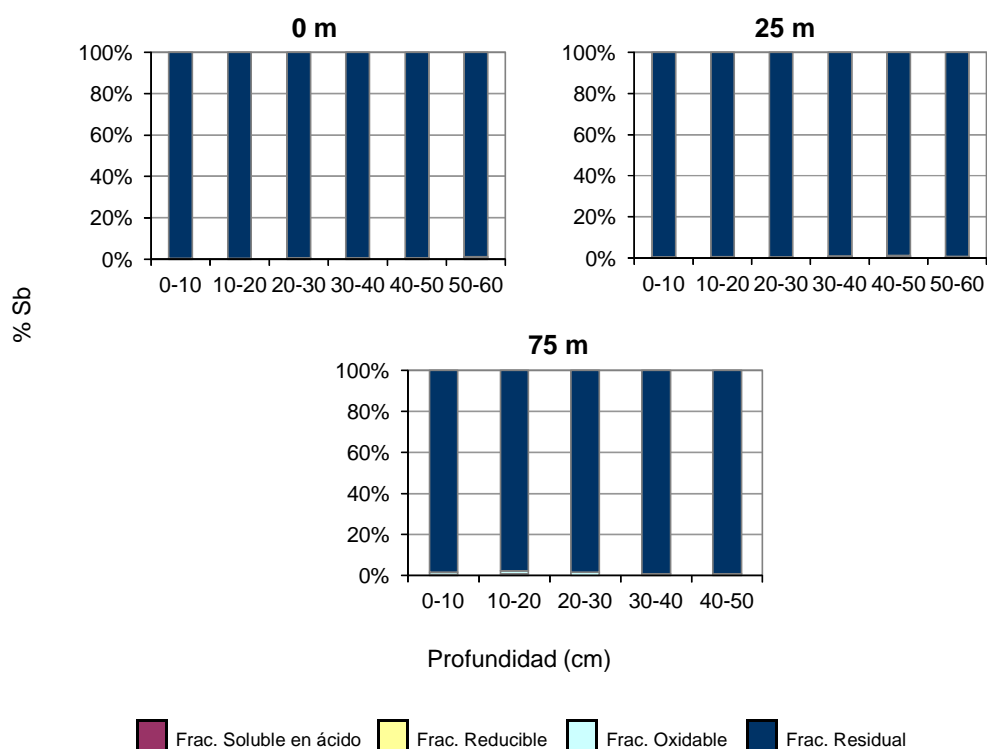


Figura 4.31. Distribución de Sb en las fracciones soluble en ácido, reducible, oxidable y residual en los suelos afectados por la mina Clara.

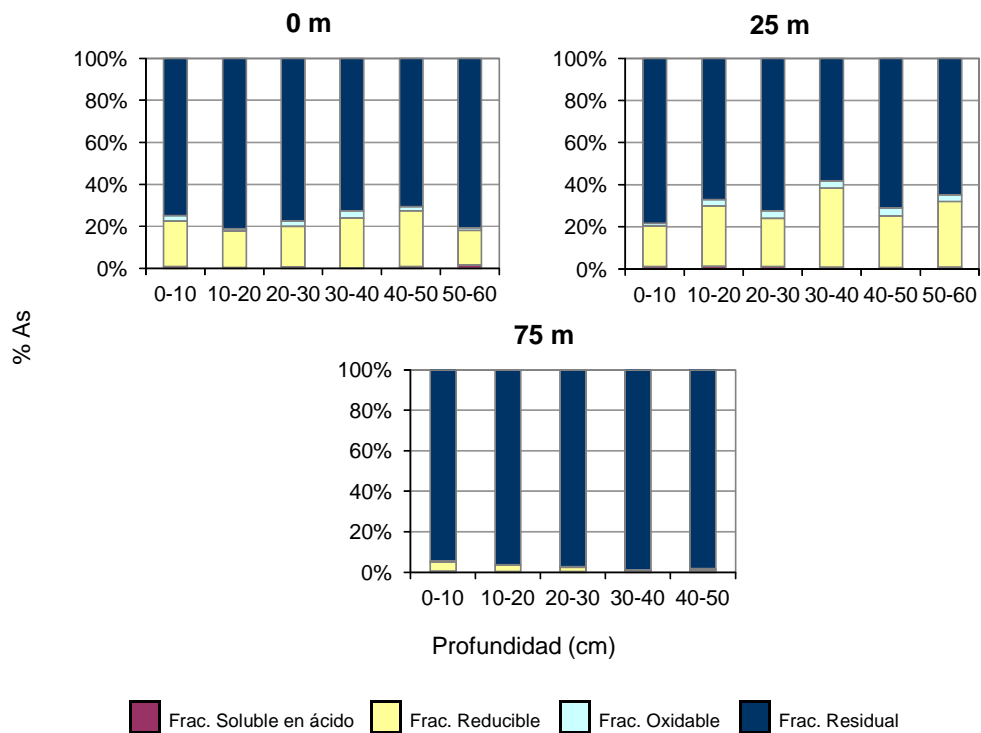


Figura 4.32. Distribución de As en las fracciones soluble en ácido, reducible, oxidable y residual en los suelos afectados por la mina Clara.

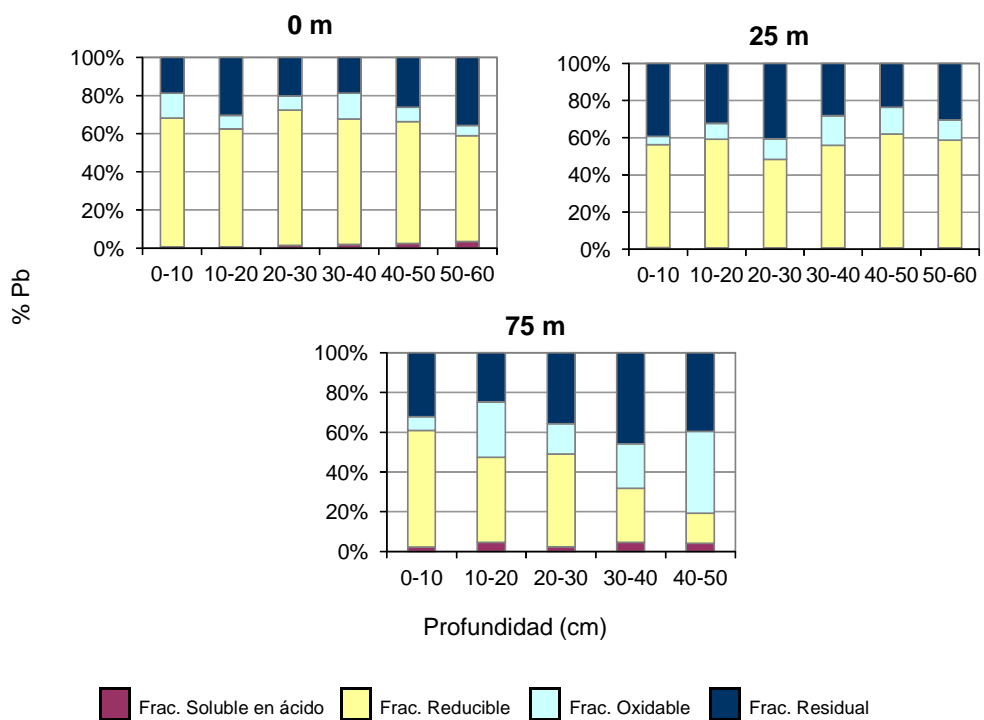


Figura 4.33. Distribución de Pb en las fracciones soluble en ácido, reducible, oxidable y residual en los suelos afectados por la mina Clara.

Tabla 4.30. Concentración de Fe y Mn liberada a partir de las fases reducibles de los suelos afectados por la mina Clara.

Distancia (m)	Profundidad (cm)	Fe (mg kg ⁻¹)	Mn (mg kg ⁻¹)
0	0-10	875	647
0	10-20	892	612
0	20-30	940	625
0	30-40	918	776
0	40-50	778	1.757
0	50-60	605	420
25	0-10	1.008	1.594
25	10-20	1.001	1.306
25	20-30	870	934
25	30-40	1.247	1.096
25	40-50	783	1.274
25	50-60	972	1.396
75	0-10	747	416
75	10-20	906	575
75	20-30	746	529
75	30-40	443	557
75	40-50	238	10,9

4.4.4. ESTUDIO DE LA VEGETACIÓN TOLERANTE

4.4.4.1. Plantas cultivadas

Los contenidos de Sb, As y Pb en las raíces y en los tejidos aéreos de la especie de cultivo presente en el terreno agrícola objeto de estudio se indican en la Tabla 4.31 y se representan en las Figuras 4.34, 4.35 y 4.36. Los factores de bioacumulación y translocación también se incluyen en la tabla indicada.

Las concentraciones de Sb, As y Pb encontradas en las diferentes partes de las plantas de trigo están comprendidas, respectivamente, en los siguientes rangos: 0,113-4,63, 1,82-50,4 y 12,9-1.195 mg kg⁻¹ en las raíces, < 0,05-1,29, 0,495-1,34 y 0,593-16,1 mg kg⁻¹ en los tallos y < 0,05-0,103, < 0,05-0,126 y 0,068-1,36 mg kg⁻¹ en los granos. Las concentraciones mayores de los distintos elementos se localizan en las raíces y las menores en los granos. Se han encontrado altas correlaciones positivas entre los contenidos de Sb, As y Pb en las raíces del trigo y las concentraciones totales de estos elementos en los suelos (R = 0,9587 (p < 0,01), 0,8948 (p < 0,05) y 0,9093 (p < 0,05), respectivamente). Los FB_{total} del Sb, As y Pb en las raíces del trigo muestran valores que oscilan en los rangos 0,008-0,038, 0,005-0,082 y 0,017-0,186, respectivamente. Por lo tanto, los elementos tóxicos presentes en esta área minera se acumulan preferentemente en las raíces del trigo siguiendo la secuencia Pb > As > Sb. Los FT de las raíces a los granos de trigo presentan valores por debajo de 0,442 para el Sb, de 0,027 para el As y de 0,005 para el Pb. De acuerdo con esta limitada translocación, los FB_{total} del Sb, As y Pb en los granos del trigo muestran valores mucho más bajos que en las raíces, por debajo de 4x10⁻³, 2x10⁻⁴ y 2x10⁻⁴, respectivamente.

Tabla 4.31. Contenido de Sb, As y Pb en la especie de cultivo *Triticum aestivum* L. presente en el entorno de la mina Clara y factores de bioacumulación y translocación.

		Sb				As				Pb			
		mg kg ⁻¹	FB _{total}	FB _{soluble}	FT	mg kg ⁻¹	BF _{total}	FB _{soluble}	FT	mg kg ⁻¹	BF _{total}	FB _{soluble}	FT
0 m	raíces	4,63 ± 0,06	0,014	7,39		38,0 ± 2,3	0,082	91,2		816 ± 23	0,104	1,017	
	tallos	0,192 ± 0,064	0,0006	0,306	0,041	0,495 ± 0,039	0,0011	1,19	0,013	4,75 ± 0,40	0,0006	5,92	0,006
	granos	0,103 ± 0,025	0,0003	0,164	0,022	< 0,05	< 0,0001	< 0,156	< 0,001	0,360 ± 0,004	< 0,0001	0,449	< 0,001
10 m	raíces	1,87 ± 0,32	0,024	9,54		22,3 ± 2,2	0,059	28,1		763 ± 72	0,107	91,5	
	tallos	0,157 ± 0,031	0,0020	0,802	0,084	0,572 ± 0,023	0,0015	0,720	0,026	9,79 ± 0,08	0,0014	1,17	0,013
	granos	0,075 ± 0,017	0,0010	0,381	0,040	< 0,05	< 0,0001	< 0,063	< 0,002	0,818 ± 0,167	0,0001	0,098	0,001
25 m	raíces	1,96 ± 0,03	0,018	15,3		50,4 ± 3,7	0,066	60,3		1.195 ± 2	0,112	580	
	tallos	< 0,05	< 0,0005	< 0,509	< 0,026	1,13 ± 0,22	0,0015	1,35	0,022	4,06 ± 0,18	0,0004	1,97	0,003
	granos	< 0,05	< 0,0005	< 0,509	< 0,026	0,126 ± 0,030	0,0002	0,150	0,003	1,36 ± 0,10	0,0001	0,66	0,001
50 m	raíces	1,75 ± 0,03	0,038	16,6		1,82 ± 0,01	0,0053	2,45		914 ± 24	0,186	198	
	tallos	1,29 ± 0,13	0,028	12,3	0,737	1,34 ± 0,08	0,0040	1,81	0,736	16,1 ± 0,7	0,0033	3,50	0,018
	granos	< 0,05	< 0,001	< 0,476	< 0,029	< 0,05	< 0,0002	< 0,067	< 0,027	1,13 ± 0,38	0,0002	0,24	0,001
75 m	raíces	0,113 ± 0,010	0,0080	22,7		6,87 ± 0,32	0,028	20,7		12,9 ± 2,3	0,017	30,9	
	tallos	< 0,05	< 0,004	< 10,0	< 0,442	0,535 ± 0,010	0,0022	1,61	0,078	0,593 ± 0,146	0,0008	1,42	0,046
	granos	< 0,05	< 0,004	< 10,0	< 0,442	< 0,05	< 0,0002	< 0,150	< 0,007	0,068 ± 0,004	0,0001	0,164	0,005

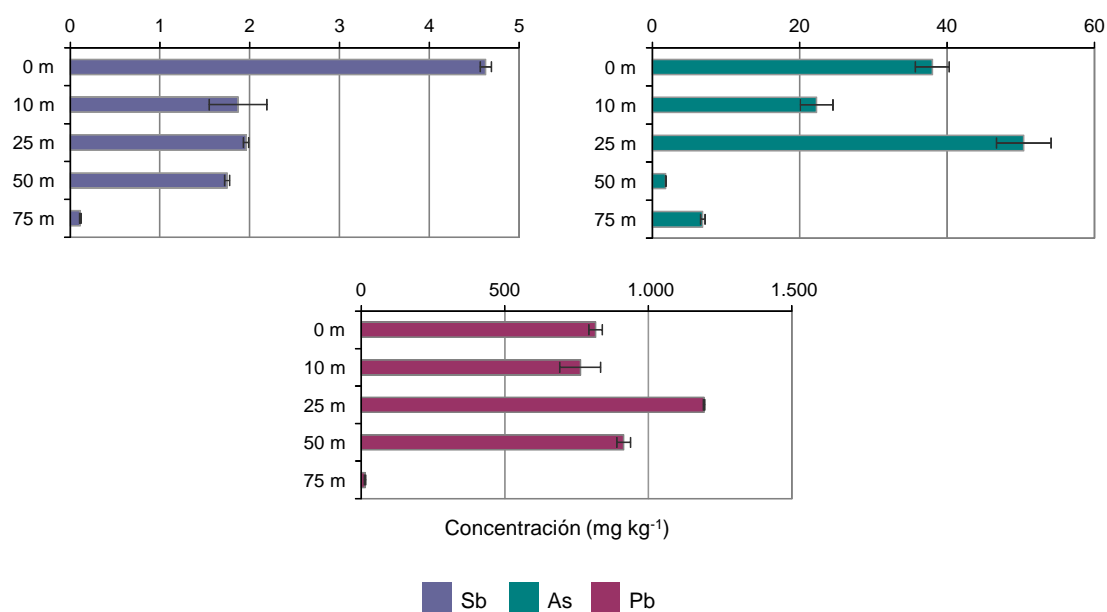


Figura 4.34. Concentración de Sb, As y Pb en las raíces de *Triticum aestivum* L. presente en el entorno de la mina Clara.

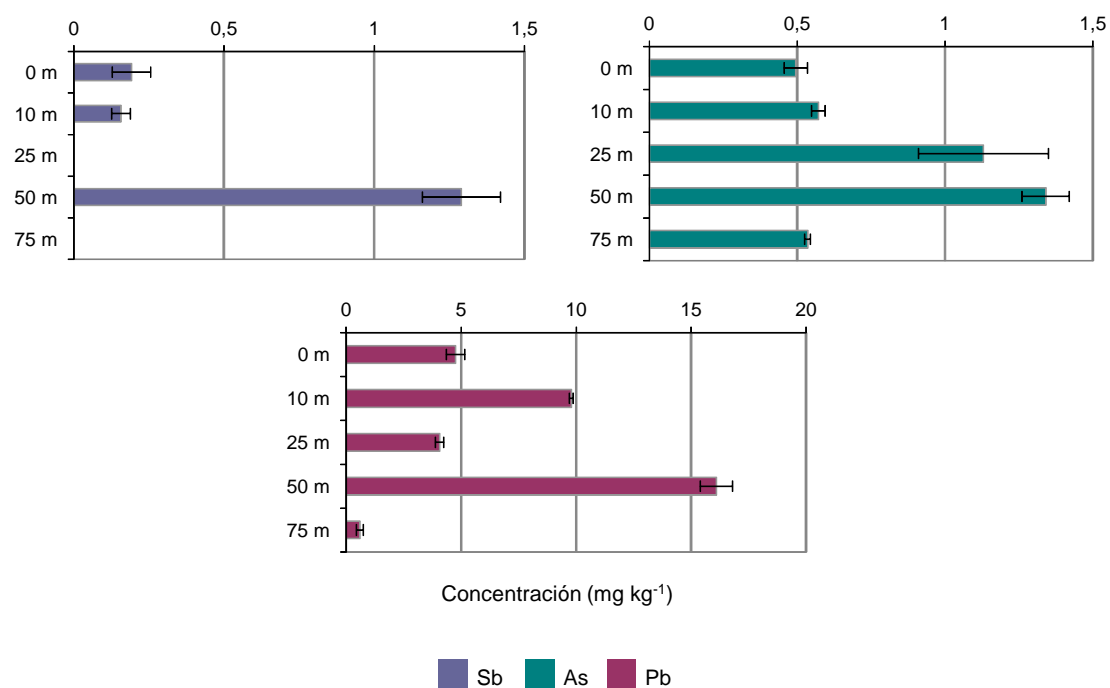


Figura 4.35. Concentración de Sb, As y Pb en los tallos de *Triticum aestivum* L. presente en el entorno de la mina Clara.

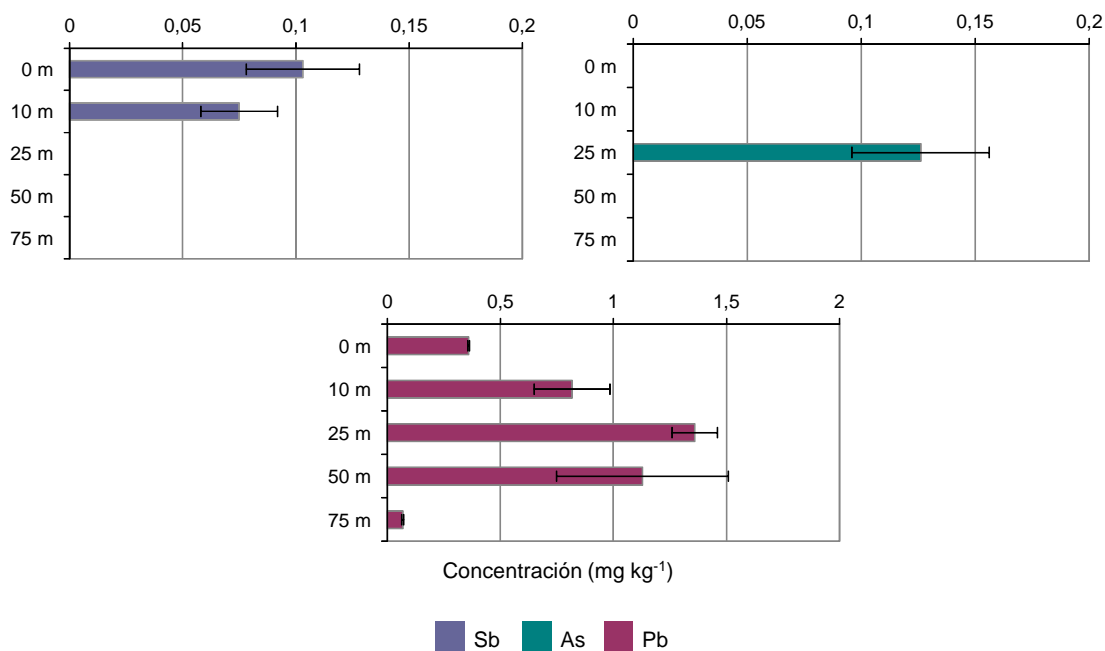


Figura 4.36. Concentración de Sb, As y Pb en los granos de *Triticum aestivum* L. presente en el entorno de la mina Clara.

En general, las plantas presentan un transporte limitado de Pb de las raíces a otros órganos. La endodermis de la raíz, cerca de la cual se acumula el Pb, actúa como una barrera parcial al movimiento ascendente del Pb. No obstante, concentraciones altas de Pb pueden causar daño celular y perturbar esa función de barrera (Sharma & Dubey, 2005). En suelos no contaminados se han encontrado concentraciones de Pb < 0,1 mg kg⁻¹ en granos de trigo (Bermudez et al., 2011). En el terreno de cultivo objeto de estudio los granos de trigo alcanzan concentraciones de Pb de hasta 1,36 mg kg⁻¹, habiéndose encontrado una alta correlación positiva entre las concentraciones de Pb presentes en las raíces y en los granos, R = 0,8653 (p < 0,10). Los valores de los FT no se incrementan de forma importante cuando las raíces presentan los contenidos más elevados de Pb. Más aún, los FT muestran valores más o menos similares independientemente del contenido de Pb en las raíces.

Se han encontrado contenidos de As dentro del rango < 0,01-0,3 mg kg⁻¹ en granos de trigo de plantas desarrolladas en suelos no contaminados o con concentraciones relativamente bajas de este elemento (< 50 mg kg⁻¹) (Huang et al., 2008; Zhao et al., 2010; Bermudez et al., 2011). Los granos de trigo de las plantas presentes en el terreno de cultivo objeto de estudio muestran contenidos similares a éstos, aun cuando las concentraciones de As en los suelos presentan valores > 750 mg kg⁻¹. La principal ruta de absorción de arseniato por parte de las plantas es a través de los transportadores de fosfato, por los cuales el fosfato tiene mayor afinidad que el arseniato (Tripathi et al., 2007; Zhao et al., 2009). El fosfato compite con el arseniato en la superficie de las raíces, limitando su absorción (Patra et al., 2004). Por lo tanto, la absorción de arseniato por parte de las plantas debe ser bastante restringida en ambientes aeróbicos y con concentraciones altas de fosfato asimilable, como ocurre en el área de estudio

donde las concentraciones de P asimilable están comprendidas dentro del rango 4,2-29,1 mg kg⁻¹.

Se han encontrado contenidos de Sb < 0,02 mg kg⁻¹ en granos de trigo de plantas desarrolladas en suelos no contaminados con Sb, y de hasta 0,03 mg kg⁻¹ en suelos afectados por actividades mineras que presentaban concentraciones totales y solubles de Sb < 150 y 0,07 mg kg⁻¹, respectivamente (Baroni et al., 2000; Hammel et al., 2000). En el área minera estudiada los contenidos de Sb en los granos de trigo alcanzan valores de hasta 0,10 mg kg⁻¹. Estos mayores contenidos de Sb pueden estar relacionados con la mayor concentración soluble de Sb en estos suelos (> 0,6 mg kg⁻¹). El Sb es fácilmente absorbido por las plantas si está presente en los suelos en forma soluble (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007; Tschan et al., 2009).

Con el fin de proteger la salud pública la Comisión Europea ha establecido niveles máximos en alimentos para ciertos contaminantes (Reglamento (CE) 1881/2006 de la Comisión). El nivel máximo de Pb permitido en cereales está establecido en 0,2 mg kg⁻¹ (peso fresco), que es equivalente a 0,235 mg kg⁻¹ (peso seco) asumiendo un contenido de humedad del 15%. Los contenidos de Pb encontrados en el cereal estudiado claramente exceden el contenido límite permitido, siendo considerados como no aceptables desde el punto de vista toxicológico. No existe a nivel europeo una legislación común sobre el contenido de As y Sb en alimentos. No obstante, en ciertos países europeos, y no europeos, sí están establecidos niveles máximos de As en alimentos, y en algunos de ellos también se han considerado los niveles máximos de As en cereales. Así, la Agencia de Estándares Alimentarios de Australia y Nueva Zelanda ha establecido el nivel máximo de As en cereales en 1 mg kg⁻¹, y el Ministerio de Salud de China ha fijado el nivel máximo de As en cereales y en alimentos a base de cereales (excluyendo el arroz y los productos a base de arroz) en 0,5 mg kg⁻¹. Por lo tanto, de acuerdo con esta legislación internacional, las concentraciones de As encontradas en el cereal estudiado están por debajo de los límites tolerables fijados. También se ha establecido alguna legislación en relación con el contenido de Sb en cereales. Así, la normativa sobre seguridad alimentaria en Hong Kong ha fijado la concentración máxima de Sb permitida en cereales en 1 mg kg⁻¹. Los contenidos de Sb encontrados en el cereal estudiado están muy por debajo del límite máximo establecido por esta normativa. En cualquier caso, la concentración de Pb en los granos de trigo en el área de estudio excede claramente el estándar fijado, implicando que su consumo no es seguro para la salud humana.

4.4.4.2. Plantas de crecimiento espontáneo

Los contenidos de Sb, As y Pb en los tejidos aéreos y en las raíces de las especies de crecimiento espontáneo presentes en el terreno agrícola objeto de estudio se indican en la Tabla 4.32. Igualmente, dichos contenidos se representan en las Figuras 4.37 y 4.38 para el Pb, 4.39 y 4.40 para el As y 4.41 y 4.42 para el Sb. Los factores de bioacumulación y translocación también se incluyen en la tabla indicada.

Tabla 4.32. Contenido de Sb, As y Pb en las especies de crecimiento espontáneo presentes en el entorno de la mina Clara y factores de bioacumulación y translocación.

		Sb				As				Pb			
		mg kg ⁻¹	FB _{total}	FB _{soluble}	FT	mg kg ⁻¹	FB _{total}	FB _{soluble}	FT	mg kg ⁻¹	FB _{total}	FB _{soluble}	FT
0 m													
<i>Campanula rapunculus</i> L.	raíces	0,950 ± 0,005	0,0029	1,52		0,819 ± 0,059	0,0018	1,97		29,3 ± 1,8	0,0037	36,5	
	zonas aéreas	0,560 ± 0,229	0,0017	0,894	0,589	< 0,05	< 0,0001	< 0,156	< 0,061	3,67 ± 0,68	0,0005	4,58	0,125
<i>Echium plantagineum</i> L.	raíces	0,255 ± 0,037	0,0008	0,406		0,609 ± 0,174	0,0013	1,46		18,5 ± 2,8	0,0024	23,1	
	zonas aéreas	4,91 ± 0,36	0,015	7,83	19,3	0,112 ± 0,013	0,0002	0,270	0,184	6,52 ± 0,62	0,0008	8,12	0,352
<i>Eryngium campestre</i> L.	raíces	1,91 ± 0,55	0,0059	3,04		5,03 ± 1,36	0,011	12,1		198 ± 14	0,025	247	
	zonas aéreas	0,226 ± 0,085	0,0007	0,360	0,118	< 0,05	< 0,0001	< 0,156	< 0,010	19,5 ± 0,7	0,0025	24,4	0,098
<i>Papaver rhoeas</i> L.	raíces	0,482 ± 0,190	0,0015	0,770		2,13 ± 0,25	0,0046	5,11		48,4 ± 6,6	0,0062	60,3	
	zonas aéreas	0,232 ± 0,019	0,0007	0,370	0,481	0,836 ± 0,087	0,0018	2,01	0,392	25,5 ± 3,9	0,0033	31,8	0,527
<i>Santolina rosmarinifolia</i> L.	raíces	1,21 ± 0,52	0,0037	1,94		0,513 ± 0,196	0,0011	1,23		14,7 ± 1,3	0,0019	18,4	
	tallos	1,52 ± 0,36	0,0047	2,42	1,26	0,163 ± 0,014	0,0004	0,392	0,318	2,80 ± 0,04	0,0004	3,49	0,190
	hojas	0,491 ± 0,051	0,0015	0,783	0,406	0,604 ± 0,127	0,0013	1,45	1,18	14,2 ± 1,2	0,0018	17,7	0,966
10 m													
<i>Carduus tenuiflorus</i> Curt.	raíces	0,212 ± 0,022	0,0028	1,08		1,07 ± 0,01	0,0029	1,35		133 ± 4	0,019	15,9	
	zonas aéreas	0,089 ± 0,025	0,0012	0,455	0,420	0,403 ± 0,071	0,0011	0,507	0,377	33,5 ± 0,3	0,0047	4,02	0,252
<i>Lolium strictum</i> C. Presl.	raíces	1,96 ± 0,28	0,025	10,0		37,9 ± 3,4	0,101	47,6		925 ± 87	0,129	111	
	zonas aéreas	< 0,05	< 0,0007	< 0,255	< 0,026	0,723 ± 0,123	0,0019	0,909	0,019	10,3 ± 1,9	0,0014	1,23	0,011
<i>Papaver rhoeas</i> L.	raíces	0,324 ± 0,083	0,0042	1,65		2,26 ± 0,01	0,0060	2,84		132 ± 8	0,018	15,9	
	zonas aéreas	< 0,05	< 0,0007	< 0,255	< 0,154	0,456 ± 0,112	0,0012	0,573	0,202	19,2 ± 5,0	0,0027	2,31	0,145
25 m													
<i>Carduus tenuiflorus</i> Curt.	raíces	0,374 ± 0,127	0,0035	2,91		3,25 ± 0,56	0,0043	3,89		134 ± 13	0,013	65,2	
	zonas aéreas	0,149 ± 0,018	0,0014	1,16	0,398	1,42 ± 0,14	0,0019	1,70	0,437	51,0 ± 9,4	0,0048	24,8	0,381
<i>Lolium strictum</i> C. Presl.	raíces	1,29 ± 0,03	0,012	10,0		20,1 ± 0,8	0,026	24,1		503 ± 52	0,047	244	
	zonas aéreas	< 0,05	< 0,0005	< 0,509	< 0,039	0,701 ± 0,045	0,0009	0,838	0,035	13,6 ± 2,5	0,0013	6,59	0,027
<i>Papaver rhoeas</i> L.	raíces	0,093 ± 0,005	0,0009	0,723		2,04 ± 0,16	0,0027	2,43		65,9 ± 6,8	0,0062	32,0	
	zonas aéreas	0,034 ± 0,016	0,0003	0,265	0,366	1,18 ± 0,05	0,0016	1,41	0,578	33,0 ± 3,1	0,0031	16,0	0,501

Tabla 4.32. – Continuación.

		Sb				As				Pb			
		mg kg ⁻¹	FB _{total}	FB _{soluble}	FT	mg kg ⁻¹	FB _{total}	FB _{soluble}	FT	mg kg ⁻¹	FB _{total}	FB _{soluble}	FT
50 m													
<i>Lolium strictum</i> C. Presl.	raíces	1,04 ± 0,02	0,023	9,89		9,99 ± 3,32	0,029	13,5		793 ± 70	0,161	172	
	zonas aéreas	< 0,05	< 0,001	< 0,476	< 0,048	0,755 ± 0,152	0,0022	1,02	0,076	18,2 ± 1,3	0,0037	3,95	0,023
75 m													
<i>Andryala ragusina</i> L.	raíces	< 0,05	< 0,004	< 10,0		0,802 ± 0,044	0,0033	2,41		9,82 ± 1,45	0,013	23,5	
	zonas aéreas	< 0,05	< 0,004	< 10,0		0,345 ± 0,057	0,0014	1,04	0,430	2,06 ± 0,43	0,0027	4,93	0,210
<i>Carduus tenuiflorus</i> Curt.	raíces	< 0,05	< 0,004	< 10,0		1,48 ± 0,22	0,0060	4,46		8,23 ± 1,70	0,011	19,7	
	zonas aéreas	< 0,05	< 0,004	< 10,0		0,644 ± 0,240	0,0026	1,94	0,435	2,44 ± 0,37	0,0032	5,84	0,296
<i>Centaurea paniculata</i> Lam.	raíces	< 0,05	< 0,004	< 10,0		0,878 ± 0,282	0,0036	2,64		5,70 ± 1,70	0,0075	13,7	
	zonas aéreas	< 0,05	< 0,004	< 10,0		0,613 ± 0,093	0,0025	1,84	0,698	4,17 ± 0,41	0,0055	9,99	0,732
<i>Dactylis glomerata</i> L.	raíces	< 0,05	< 0,004	< 10,0		4,86 ± 0,37	0,020	14,6		61,3 ± 6,3	0,081	147	
	zonas aéreas	< 0,05	< 0,004	< 10,0		0,079 ± 0,020	0,0003	0,238	0,016	0,181 ± 0,034	0,0002	0,434	0,003
<i>Echium plantagineum</i> L.	raíces	< 0,05	< 0,004	< 10,0		0,974 ± 0,478	0,0040	2,93		7,20 ± 1,74	0,0095	17,3	
	zonas aéreas	< 0,05	< 0,004	< 10,0		0,221 ± 0,036	0,0009	0,664	0,227	2,40 ± 0,11	0,0032	5,75	0,333
<i>Eryngium campestre</i> L.	raíces	0,055 ± 0,014	0,0039	11,2		0,673 ± 0,427	0,0027	2,02		9,66 ± 2,43	0,013	23,1	
	zonas aéreas	0,069 ± 0,048	0,0049	14,0	1,25	< 0,05	< 0,0002	< 0,150	< 0,074	0,393 ± 0,025	0,0005	0,941	0,041
<i>Lavandula stoechas</i> L.	raíces	< 0,05	< 0,004	< 10,0		1,34 ± 0,47	0,0054	4,03		39,2 ± 2,9	0,052	93,9	
	tallos	< 0,05	< 0,004	< 10,0		0,510 ± 0,055	0,0021	1,53	0,381	3,54 ± 0,02	0,0047	8,48	0,090
	hojas	< 0,05	< 0,004	< 10,0		0,540 ± 0,031	0,0022	1,62	0,403	1,08 ± 0,02	0,0014	2,58	0,028
<i>Santolina rosmarinifolia</i> L.	raíces	< 0,05	< 0,004	< 10,0		0,457 ± 0,055	0,0019	1,37		2,02 ± 0,19	0,0027	4,84	
	tallos	< 0,05	< 0,004	< 10,0		0,198 ± 0,001	0,0008	0,595	0,433	0,571 ± 0,193	0,0008	1,37	0,283
	hojas	< 0,05	< 0,004	< 10,0		0,127 ± 0,018	0,0005	0,383	0,278	3,45 ± 0,54	0,0046	828	1,71
<i>Thymus mastichina</i> L.	raíces	0,163 ± 0,010	0,012	33,0		1,99 ± 0,06	0,0081	6,00		40,1 ± 0,4	0,053	96,1	
	tallos	0,053 ± 0,031	0,0037	10,6	0,325	0,674 ± 0,100	0,0027	2,03	0,339	2,75 ± 0,35	0,0036	6,59	0,069
	hojas	< 0,05	< 0,004	< 10,0	< 0,307	0,293 ± 0,036	0,0012	0,879	0,147	1,02 ± 0,02	0,0013	2,44	0,025
<i>Thymus zygis</i> L.	raíces	< 0,05	< 0,004	< 10,0		2,35 ± 0,52	0,0095	7,06		72,4 ± 1,1	0,096	173	
	tallos	< 0,05	< 0,004	< 10,0		0,532 ± 0,081	0,0022	1,60	0,226	7,21 ± 0,15	0,0095	17,3	0,100
	hojas	< 0,05	< 0,004	< 10,0		0,791 ± 0,018	0,0032	2,38	0,337	4,31 ± 0,33	0,0057	10,3	0,060

Las concentraciones de Pb en las partes aéreas de las plantas de crecimiento espontáneo recolectadas en esta área varían entre 0,181 y 51,0 mg kg⁻¹. Estos valores extremos corresponden a las especies *Dactylis glomerata* L. y *Carduus tenuiflorus* Curt., respectivamente. Tales concentraciones no difieren mucho de las concentraciones normales de Pb en las plantas (0,2-20 mg kg⁻¹; Alloway, 1995). Además de *Carduus tenuiflorus* Curt., la especie *Papaver rhoeas* L. también presenta concentraciones ligeramente superiores a las normales (hasta 33,0 mg kg⁻¹). Los FB_{total} para los tejidos aéreos de todas las especies muestran valores muy bajos (2×10^{-4} - 1×10^{-2}), indicando la baja fitodisponibilidad de los contenidos totales de Pb en los suelos. Los correspondientes FB_{soluble} oscilan entre 0,434 y 31,8.

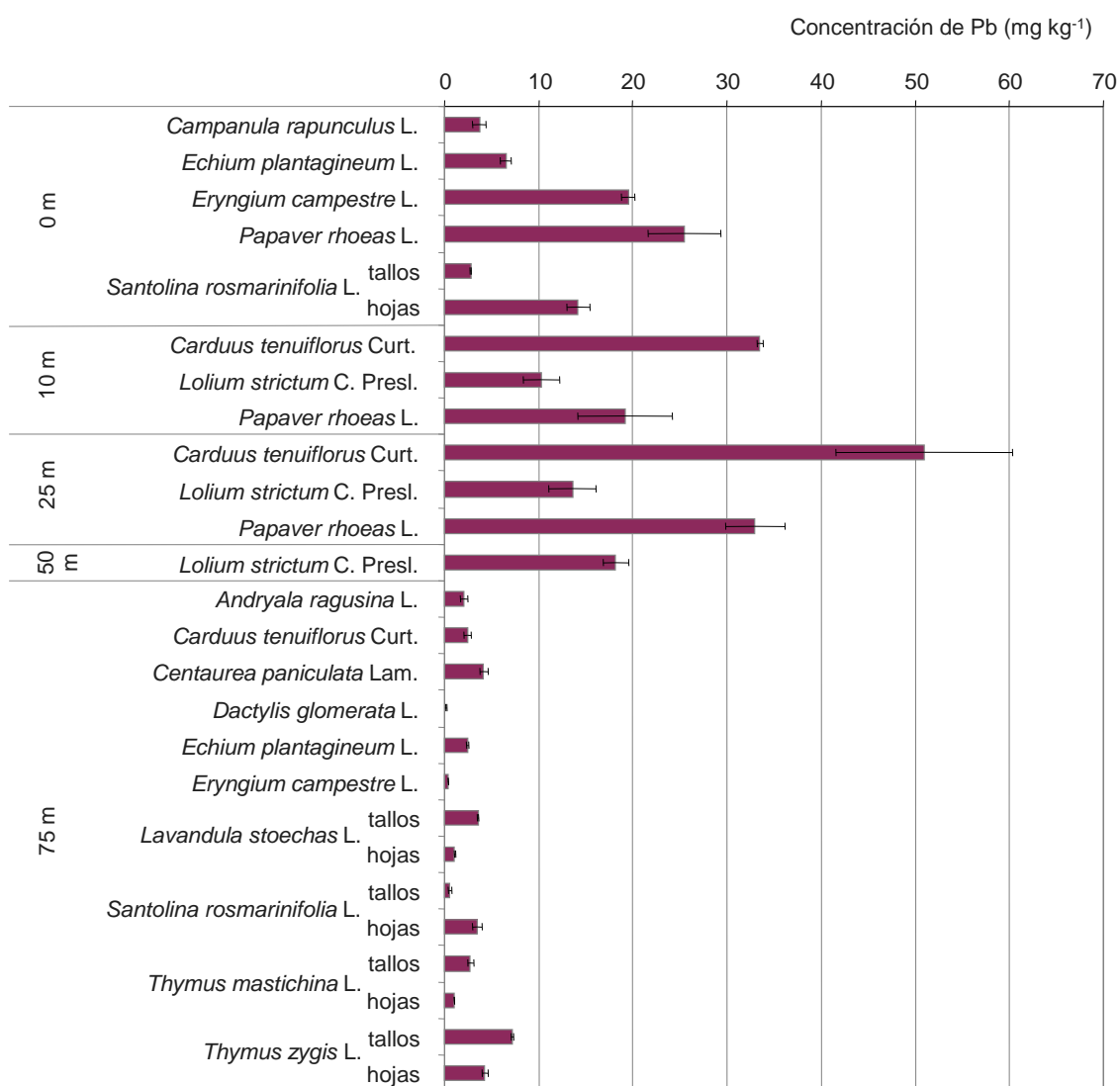


Figura 4.37. Contenido de Pb en las partes aéreas de las plantas de crecimiento espontáneo presentes en el entorno de la mina Clara.

Los contenidos de Pb en las raíces de las plantas están comprendidos en el rango 2,02-925 mg kg⁻¹. Estos valores extremos corresponden a las especies *Santolina rosmarinifolia* L. y *Lolium strictum* C. Presl., respectivamente. Los valores de los FB_{total} obtenidos para las raíces de las plantas varían entre 0,002 y 0,161 y los correspondientes FB_{soluble} oscilan entre 4,84 y 247. Estos valores son un orden de magnitud superiores a los de obtenidos para los tejidos aéreos. Los valores de los FT están comprendidos en el rango 0,003-1,71. *Santolina rosmarinifolia* L. es la única especie que presenta FT > 1, mientras que diversas especies (*Dactylis glomerata* L., *Lolium strictum* C. Presl., *Eryngium campestre* L., *Lavandula stoechas* L., *Thymus mastichina* L. y *Thymus zygis* L.) muestran FT < 0,1, siendo la especie *Dactylis glomerata* L. la que muestra los valores más bajos. El carácter perenne de esta especie, su habilidad para acumular Pb a nivel de las raíces y la bajísima translocación de este elemento a sus tejidos aéreos sugieren su potencial aplicabilidad en estrategias de fitoestabilización de suelos contaminados con Pb.

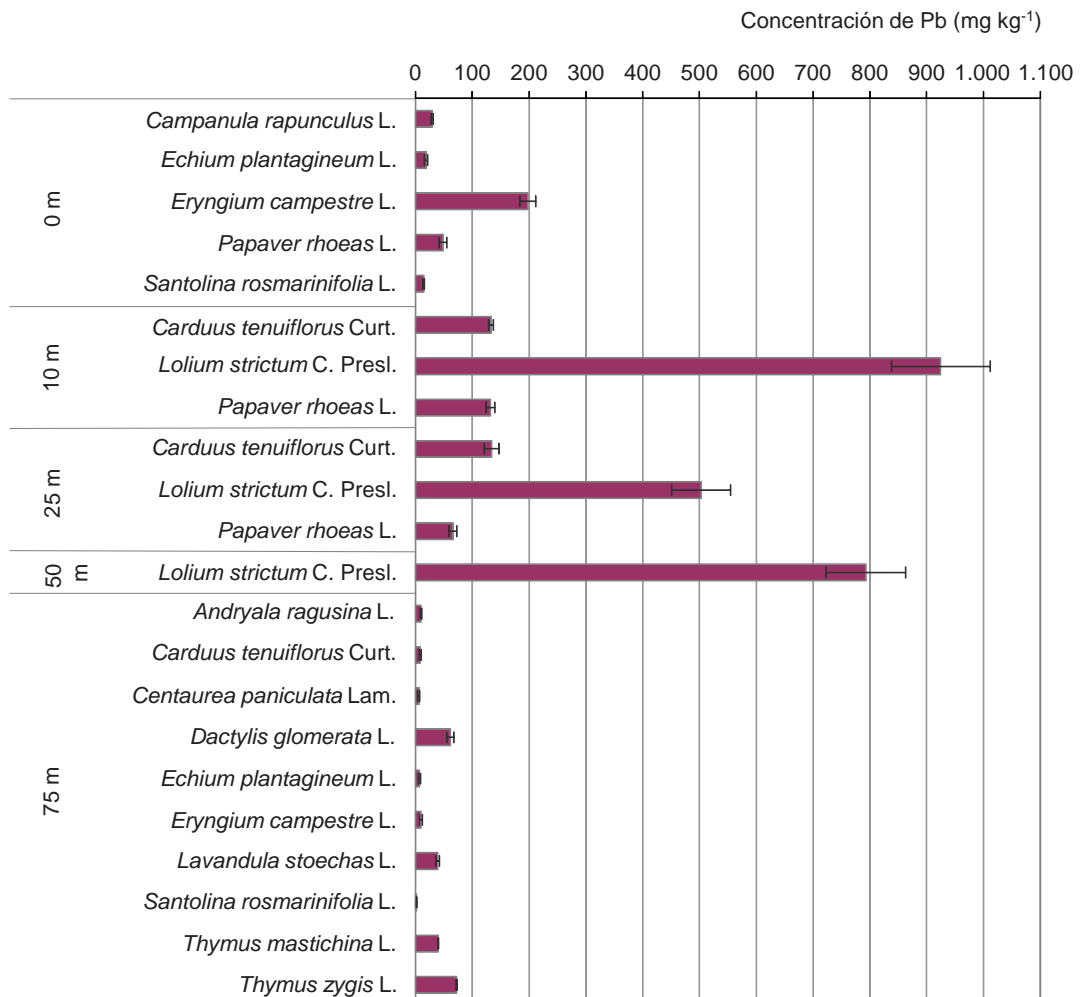


Figura 4.38. Contenido de Pb en las raíces de las plantas de crecimiento espontáneo presentes en el entorno de la mina Clara.

Las plantas de crecimiento espontáneo recolectadas en esta área minera muestran en sus tejidos aéreos concentraciones de As que varían entre $< 0,05$ y $1,42 \text{ mg kg}^{-1}$. Estos valores están dentro del rango típico de concentraciones de As en plantas terrestres ($0,02\text{-}7 \text{ mg kg}^{-1}$; Alloway, 1995). Los valores de los FB_{total} obtenidos para las partes aéreas de las plantas están comprendidos en el rango $< 1 \times 10^{-4}$ - 3×10^{-3} y los correspondientes $\text{FB}_{\text{soluble}}$ oscilan entre $< 0,150$ y $2,38$. Estos valores indican la baja fitodisponibilidad de los contenidos de As en los suelos.

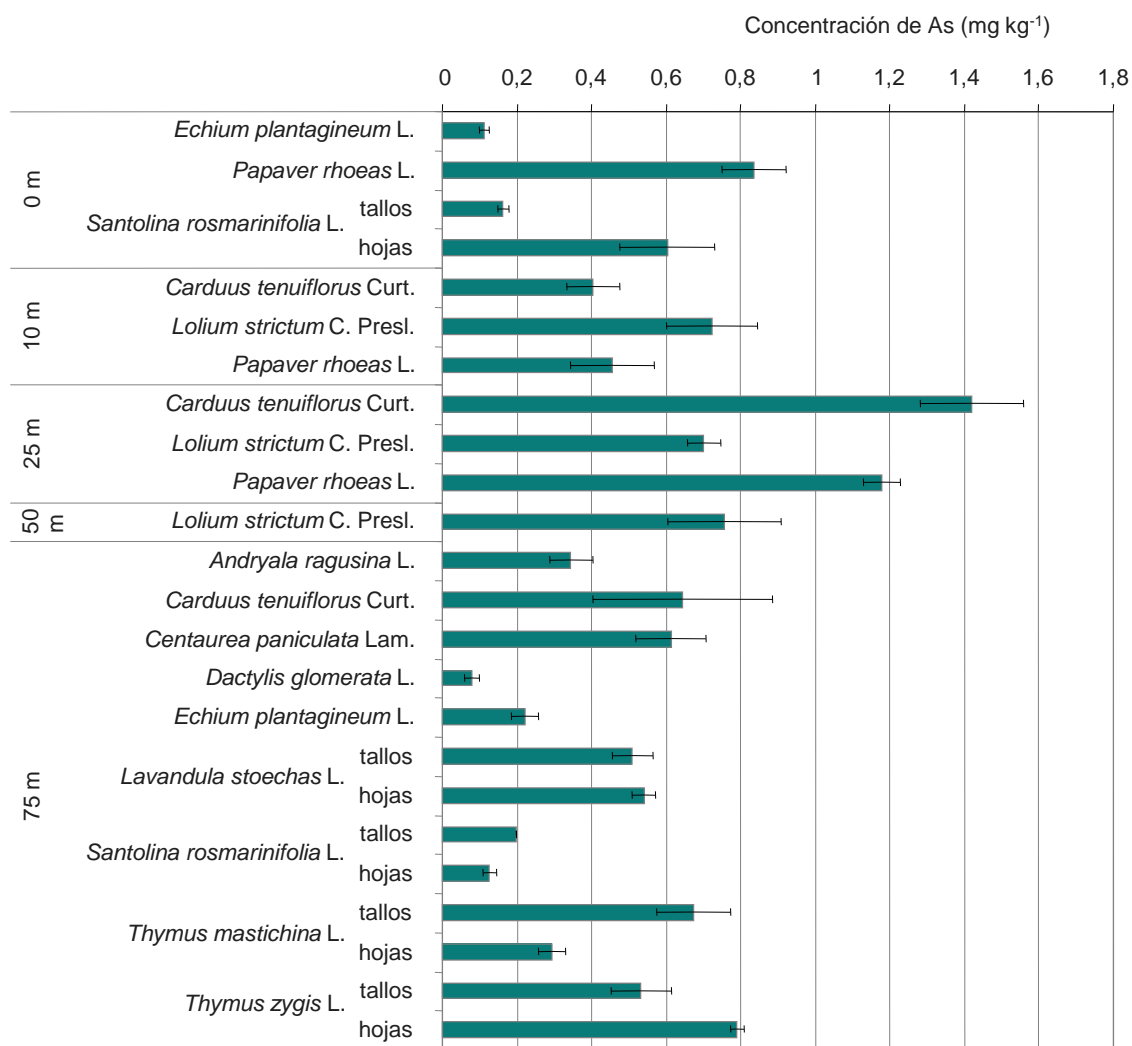


Figura 4.39. Contenido de As en las partes aéreas de las plantas de crecimiento espontáneo presentes en el entorno de la mina Clara.

Las concentraciones de As en las raíces de las plantas varían entre 0,457 y 37,9 mg kg⁻¹. El valor mayor de este rango corresponde a *Lolium strictum* C. Presl., que es la única especie que muestra concentraciones de As > 10 mg kg⁻¹ en sus raíces. Los FB_{total} para las raíces de las plantas presentan valores dentro del rango 0,001-0,101 y los correspondientes FB_{soluble} oscilan entre 1,23 y 47,6. Estos valores son mucho mayores que los obtenidos para los tejidos aéreos (alrededor de uno o dos órdenes de magnitud superiores). Los valores de los FT están comprendidos en el rango < 0,010-1,18. La especie *Santolina rosmarinifolia* L. es la única con FT > 1, mientras que las especies *Eryngium campestre* L., *Dactylis glomerata* L., *Lolium strictum* C. Presl. y *Campanula rapunculus* L. muestran FT < 0,1.

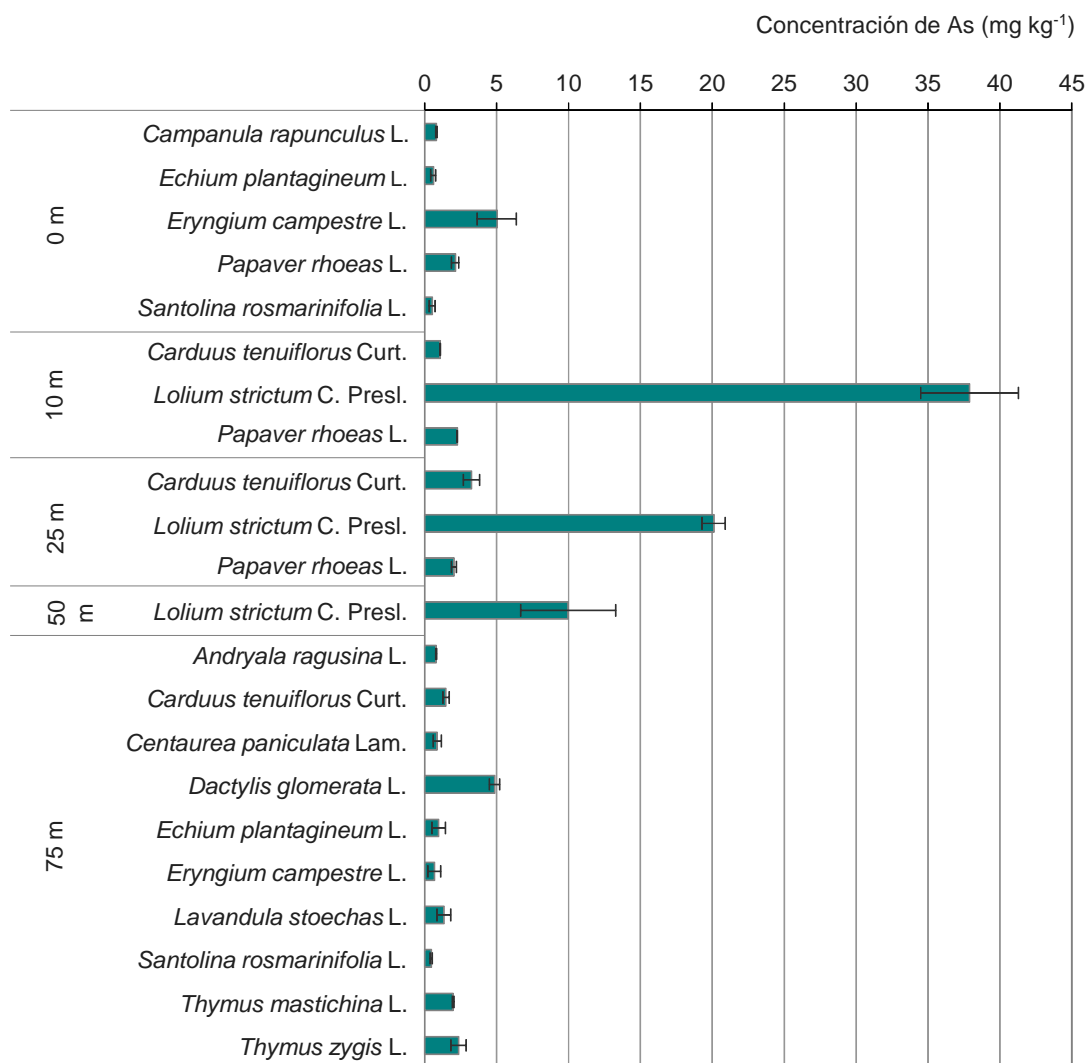


Figura 4.40. Contenido de As en las raíces de las plantas de crecimiento espontáneo presentes en el entorno de la mina Clara.

Las concentraciones de Sb en las partes aéreas de las plantas de crecimiento espontáneo presentes en el área de estudio varían entre $< 0,05$ y $4,91 \text{ mg kg}^{-1}$. En los sitios más contaminados diferentes especies sobrepasan el nivel normal de Sb en las plantas terrestres ($< 0,2 \text{ mg kg}^{-1}$; Alloway, 1995). Estas especies son *Echium plantagineum* L., *Eryngium campestre* L., *Campanula rapunculus* L., *Papaver rhoeas* L. y *Santolina rosmarinifolia* L., siendo la primera de las especies citadas la que muestra los contenidos más elevados. Los FB_{total} para los tejidos aéreos de las plantas son muy reducidos ($< 5 \times 10^{-4}$ -0,015), indicando la escasa fitodisponibilidad del contenido total de Sb en los suelos. Los correspondientes $\text{FB}_{\text{soluble}}$ oscilan entre $< 0,255$ y $14,0$.

Las concentraciones de Sb en las raíces de las plantas están comprendidas en el rango $< 0,05$ - $1,96 \text{ mg kg}^{-1}$, siendo *Lolium strictum* C. Presl. la especie que presenta el nivel más elevado. Los valores de los FB_{total} obtenidos para las raíces de las plantas varían entre 8×10^{-4} y $0,025$ y los correspondientes $\text{FB}_{\text{soluble}}$ oscilan entre $0,406$ y $33,0$.

En general, no existen grandes diferencias entre los niveles de acumulación de Sb en los tejidos aéreos y en las raíces de las plantas. Los valores de los FT están comprendidos en el rango $< 0,026$ - $19,3$. Estos valores extremos corresponden a las especies *Lolium strictum* C. Presl. y *Echium plantagineum* L., respectivamente. El resto de las plantas presentan $\text{FT} > 0,1$ y < 1 , excepto las especies *Eryngium campestre* L. y *Santolina rosmarinifolia* L. para las que los FT muestran valores ligeramente > 1 .

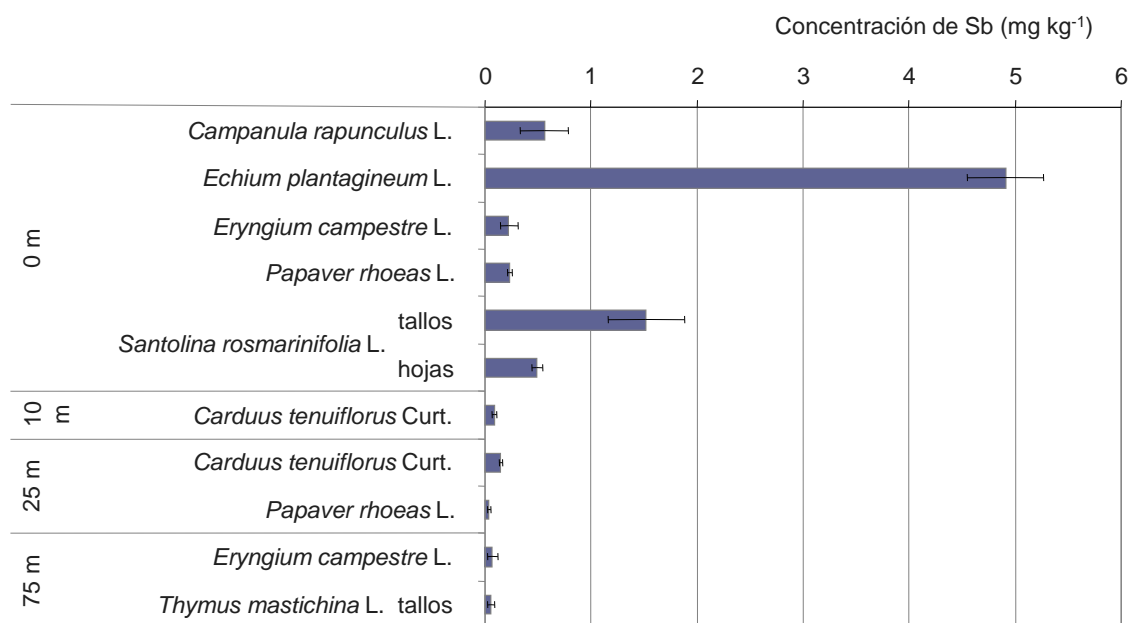


Figura 4.41. Contenido de Sb en las partes aéreas de las plantas de crecimiento espontáneo presentes en el entorno de la mina Clara.

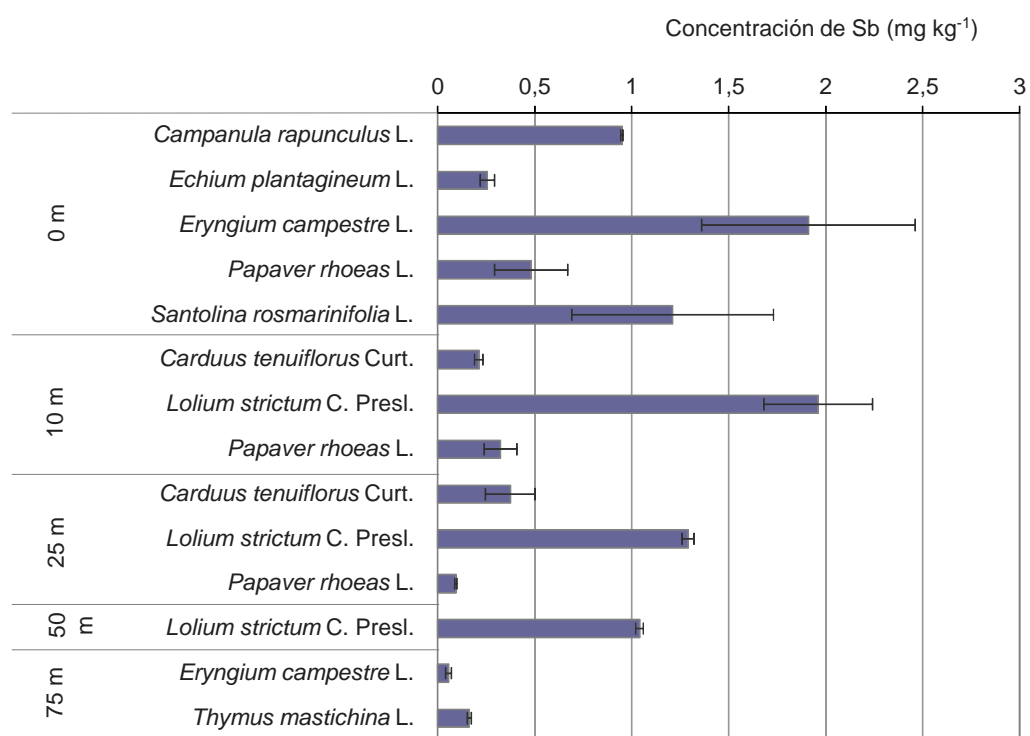


Figura 4.42. Contenido de Sb en las raíces de las plantas de crecimiento espontáneo presentes en el entorno de la mina Clara.

4.5. ESTABILIZACIÓN

4.5.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS SUELOS Y DE LOS MATERIALES ENMENDANTES

La concentración total y soluble de los elementos tóxicos presentes en los suelos empleados en los estudios de inmovilización in situ mediante la aplicación de materiales enmendantes se indica en la Tabla 4.33.

Tabla 4.33. Concentración total y soluble de los elementos tóxicos en los suelos.

	Suelo A	Suelo B
Sb total (mg kg ⁻¹)	3.225 ± 45	284 ± 25
Sb soluble (mg kg ⁻¹)	8,23 ± 0,44	0,270 ± 0,040
As total (mg kg ⁻¹)		463 ± 38
As soluble (mg kg ⁻¹)		0,346 ± 0,046
Pb total (mg kg ⁻¹)		7.250 ± 440
Pb soluble (mg kg ⁻¹)		0,193 ± 0,024

La concentración total de Sb en el suelo perteneciente al área afectada por la mina San Antonio (suelo A) muestra un valor de 3.225 mg kg⁻¹, sobrepasando ampliamente el rango de concentraciones de Sb considerado crítico (5-10 mg kg⁻¹; Kabata-Pendias & Pendias, 1992). Su contenido soluble alcanza un valor de 8,23 mg kg⁻¹, representando un elevado riesgo de transporte y transferencia a sistemas acuáticos y de acumulación en la vegetación (Okkenhaug et al., 2011; Hiller et al., 2012). Tal nivel soluble pone de manifiesto la necesidad de adoptar medidas para reducir los riesgos de su dispersión a otros puntos del ecosistema. La concentración total de Sb en el suelo perteneciente al área afectada por la mina Clara (suelo B) presenta un valor bastante más discreto (284 mg kg⁻¹), superando, no obstante, igualmente el rango crítico de concentraciones de Sb. Este suelo se encuentra además contaminado con As y Pb, mostrando concentraciones totales de 463 y 7.250 mg kg⁻¹, respectivamente. Dichos valores superan también los correspondientes rangos de concentraciones críticos (20-50 y 100-400 mg kg⁻¹; Kabata-Pendias & Pendias, 1992). El contenido soluble de Sb en este suelo presenta un valor de 0,27 mg kg⁻¹. La concentración de Sb en aguas no contaminadas es normalmente < 1 µg L⁻¹ (Filella et al., 2002). Los lixiviados procedentes de este suelo muestran valores muy superiores (27 µg L⁻¹), indicando también la conveniencia de emprender acciones para su control. Además, este suelo posee niveles solubles de As y Pb (0,35 y 0,19 mg kg⁻¹, respectivamente) que también requieren atención.

De acuerdo con el análisis por difracción de rayos X (Figura A.7 del Anexo A) los materiales enmendantes empleados se caracterizan como goethita (100%), ferrihidrita de 2 líneas y fase amorfa en el caso del óxido de Al. La superficie específica de los mismos, determinada de acuerdo con el método BET del punto único, presenta los valores 10,6, 114 y 15,2 m² g⁻¹, respectivamente.

4.5.2. ESTUDIOS DE ESTABILIZACIÓN

4.5.2.1. Estudios de lixiviación en sistemas agitados

Las concentraciones solubles de los elementos tóxicos determinadas de acuerdo con el estándar de lixiviación EN-12457-4 (2002) en los suelos mineros tratados con las diferentes dosis de los (oxihidr)óxidos de Fe y Al empleados como agentes enmendantes se indican en la Tabla 4.34 y se reflejan en la Figura 4.43.

Tabla 4.34. Concentración soluble de los elementos tóxicos en los suelos tratados con diferentes dosis de (oxihidr)óxidos de Fe y Al.

Enmendante	Dosis (%)	Suelo A	Suelo B
Sb (mg kg⁻¹)			
Goethita	1	7,55 ± 0,46	0,245 ± 0,025
	2	7,19 ± 0,80	0,201 ± 0,031
	5	6,45 ± 0,68	0,123 ± 0,028
	10	5,39 ± 0,09	0,053 ± 0,005
Ferrihidrita	1	1,57 ± 0,21	0,055 ± 0,006
	2	0,058 ± 0,033	0,012 ± 0,004
	5	n.d.	0,002 ± 0,000
	10	n.d.	n.d.
Óxido de Al amorfo	1	4,34 ± 0,42	0,214 ± 0,002
	2	2,81 ± 0,09	0,082 ± 0,009
	5	0,413 ± 0,160	0,058 ± 0,010
	10	n.d.	n.d.
As (mg kg⁻¹)			
Goethita	1		0,264 ± 0,040
	2		0,221 ± 0,029
	5		0,178 ± 0,034
	10		0,122 ± 0,004
Ferrihidrita	1		0,019 ± 0,002
	2		0,002 ± 0,002
	5		n.d.
	10		n.d.
Óxido de Al amorfo	1		0,020 ± 0,001
	2		0,003 ± 0,002
	5		n.d.
	10		n.d.
Pb (mg kg⁻¹)			
Goethita	1		0,158 ± 0,018
	2		0,132 ± 0,014
	5		0,120 ± 0,018
	10		0,104 ± 0,008
Ferrihidrita	1		0,079 ± 0,010
	2		0,056 ± 0,013
	5		0,028 ± 0,018
	10		0,019 ± 0,017
Óxido de Al amorfo	1		0,102 ± 0,012
	2		0,089 ± 0,018
	5		0,061 ± 0,017
	10		0,045 ± 0,004

n.d.: no detectado.

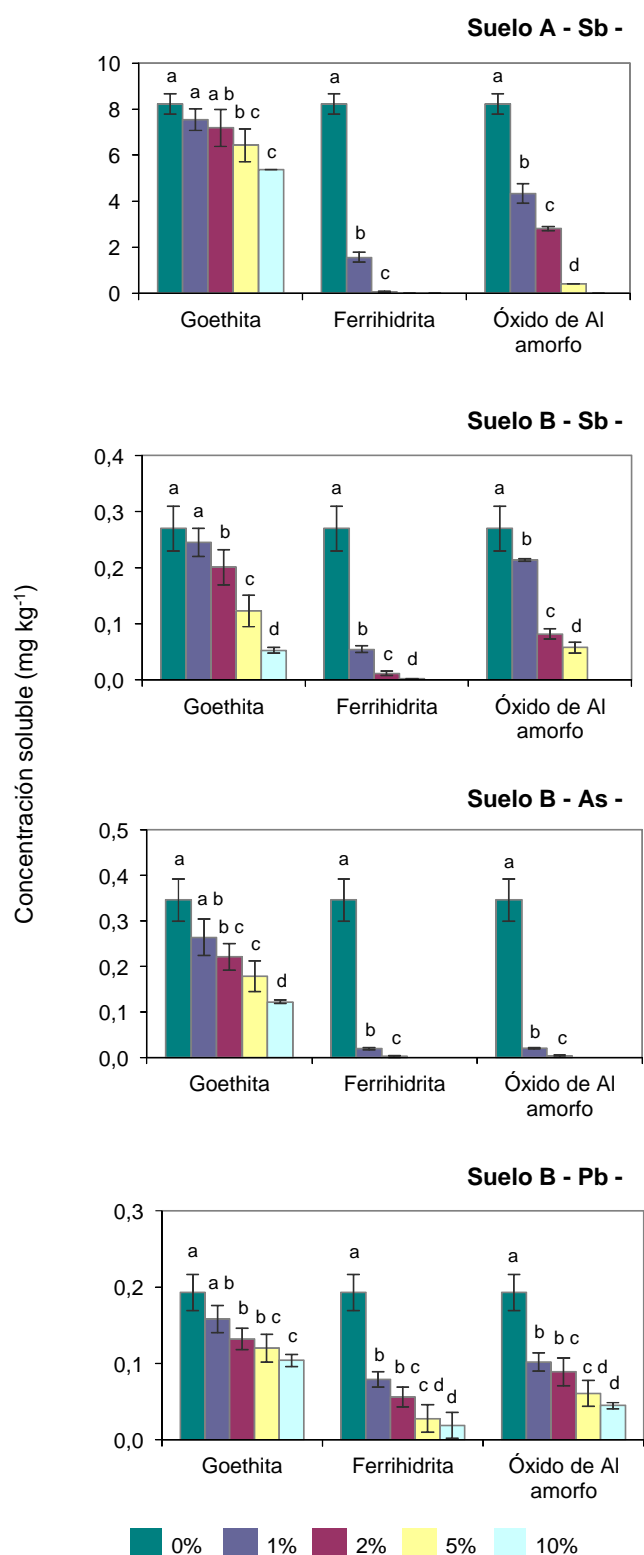


Figura 4.43. Concentración soluble de elementos tóxicos en los suelos enmendados con diferentes dosis de (oxi)hidróxidos de Fe y Al. (Las letras sobre las barras indican diferencias significativas ($p < 0,05$), evaluadas por medio del test t de Student, entre los distintos tratamientos empleados para cada enmendante).

La concentración soluble de Sb presente en los suelos indica que todos los agentes enmendantes contemplados muestran un cierto efecto inmovilizante para este elemento, encontrándose diferencias significativas entre los tratamientos aplicados. La efectividad de los enmendantes en la inmovilización del Sb sigue la secuencia goethita < óxido de Al amorfo < ferrihidrita. El tratamiento con goethita consigue niveles de inmovilización de Sb cercanos al 10% cuando se aplica la dosis de enmendante más baja (1%). Los niveles de inmovilización se incrementan progresivamente con el aumento de la cantidad de goethita aplicada. Cuando se emplea la dosis más alta (10%) los niveles de inmovilización que se alcanzan se sitúan alrededor del 35% y del 80% en el suelo A y el suelo B, respectivamente, permaneciendo en ellos concentraciones solubles de Sb de 5,39 y 0,05 mg kg⁻¹. La concentración soluble de Sb en el suelo A resulta ser todavía muy elevada después de la aplicación de goethita, indicando que este enmendante no es apropiado para el tratamiento de suelos contaminados con altos niveles de Sb. La aplicación de óxido de Al amorfo como enmendante reduce de forma muy importante la concentración soluble de Sb. En ambos suelos se consiguen niveles de inmovilización de Sb > 65% cuando se emplea una dosis de enmendante del 2%, mientras que este elemento resulta prácticamente inmovilizado de forma completa cuando la aplicación de óxido de Al amorfo aumenta hasta el 10%. El efecto inmovilizante mostrado por la ferrihidrita con respecto al Sb alcanza niveles comprendidos dentro del rango 80-100%. En ambos suelos se produce una drástica reducción de la concentración soluble de Sb (80%) cuando se aplica incluso la dosis más baja de enmendante (1%), mientras que los niveles de inmovilización prácticamente alcanzan el 100% cuando se incorpora a los suelos un 5% de ferrihidrita. Por lo tanto, el óxido de Al amorfo y la ferrihidrita aparecen, en un principio, como agentes enmendantes viables para estabilizar el Sb en suelos mineros contaminados con este elemento, si bien se requieren dosis mayores por parte del óxido de Al amorfo para lograr niveles de inmovilización de Sb similares a los alcanzados por la ferrihidrita.

El Sb se adsorbe fuertemente en las superficies de los (oxihidr)óxidos de Fe mediante la formación de complejos de esfera interna bidentados (Leuz et al., 2006a; Scheinost et al., 2006; Mitsunobu et al., 2010). La goethita forma complejos con el Sb a través de los esquinas de las respectivas unidades estructurales, mientras que la ferrihidrita expone una mayor variedad de sitios reactivos, dando lugar a la formación de complejos a través tanto de las esquinas como de los bordes de las unidades estructurales (Leuz et al., 2006a; Scheinost et al., 2006; Mitsunobu et al., 2010). La menor superficie específica y el menor número y variedad de sitios reactivos de la goethita como resultado de su carácter cristalino explica el mejor comportamiento de la ferrihidrita en la inmovilización del Sb. El mecanismo de adsorción del Sb en los (oxihidr)óxidos de Al ha sido investigado recientemente. Se ha encontrado que esta adsorción se produce fundamentalmente por medio de la formación de complejos de esfera interna, originando complejos bidentados a través de las esquinas de las unidades estructurales, aunque también tiene lugar la formación de complejos monodentados (Ilgen & Trainor, 2012). La naturaleza amorfa del óxido de Al empleado en este estudio implica la presencia de numerosos grupos de adsorción. A pesar de la aparente reducida superficie

específica de esta fase, sus sitios de adsorción son fácilmente accesibles. La superficie específica de los óxidos de Al amorfos preparados a partir de soluciones más o menos concentradas de hidróxido sódico y de cloruro de aluminio, como las empleadas en este estudio, se incrementa en aproximadamente siete veces cuando los mencionados óxidos se ponen en solución (Goldberg et al., 2001). Por lo tanto, el óxido de Al amorfo empleado en este estudio presenta una alta superficie cuando interacciona con el Sb, incrementándose las posibilidades de adsorción. Estos aspectos explican el relativo buen comportamiento mostrado por esta fase en la inmovilización del Sb.

En el suelo B la eficacia de los enmendantes en la inmovilización del As sigue la secuencia goethita < óxido de Al amorfo \approx ferrihidrita. El tratamiento con goethita disminuye progresivamente la concentración soluble de As en el suelo con el aumento de la cantidad de enmendante aplicada, obteniéndose niveles de inmovilización de alrededor del 25% y del 65% cuando se aplican dosis de goethita del 1% y del 10%, respectivamente. Cuando se realiza la aplicación más alta de goethita (10%) la concentración soluble de As que permanece en el suelo es de $0,12 \text{ mg kg}^{-1}$, que no resulta ser lo suficientemente baja como para considerar el As estabilizado. El tratamiento con óxido de Al amorfo o con ferrihidrita produce una drástica reducción de la concentración soluble de As. Se consiguen niveles de inmovilización de As de en torno al 95% cuando se aplica la dosis más baja de enmendante (1%) y > 99% cuando dicha dosis se eleva hasta el 2%.

El As es adsorbido en los (oxihidr)óxidos de Fe y Al principalmente a través de la formación de complejos de esfera interna, aunque en el caso de los compuestos de Al amorfos la formación de complejos de esfera externa resulta ser el mecanismo dominante cuando el As está presente en forma reducida (Wang & Mulligan, 2008). De acuerdo con esto, cabría esperar que los niveles de inmovilización de As alcanzados por el óxido de Al amorfo disminuyeran bajo condiciones redox en las que el estado de oxidación mayoritario del As sea el trivalente y en medios de elevada fuerza iónica.

Los tratamientos evaluados también muestran un cierto efecto inmovilizante para el Pb. En el suelo B la eficacia de los enmendantes sigue la secuencia goethita < óxido de Al amorfo < ferrihidrita. Los niveles de inmovilización de Pb alcanzados por los tratamientos con goethita se sitúan en el rango 18-47%, permaneciendo en el suelo concentraciones solubles de Pb > $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ incluso cuando se aplica la dosis más elevada de goethita (10%). El comportamiento mostrado por los tratamientos a base de óxido de Al amorfo y de ferrihidrita es mucho más eficaz ya a partir de la dosis de enmendante más baja aplicada al suelo (1%). Los niveles de inmovilización de Pb que se alcanzan cuando se incorpora al suelo un 10% de óxido de Al amorfo o de ferrihidrita se sitúan por encima del 75% y del 90%, respectivamente.

El Pb es adsorbido fuertemente en la superficie de los (oxihidr)óxidos de Fe y Al a través de la formación de complejos de esfera interna (Chisholm-Brause et al., 1989, 1990; Scheinost et al., 2001).

Tanto el óxido de Al amorfo como la ferrihidrita aparecen, por tanto, como enmendantes apropiados para estabilizar As y Pb al mismo tiempo que Sb en suelos mineros.

4.5.2.2. Estudios de lixiviación en columna

Las concentraciones acumulativas de los elementos tóxicos lixiviadas por percolación a partir de los suelos mineros tratados con las diferentes dosis de ferrihidrita o de óxido de Al amorfo se indican en las Tablas 4.35 y 4.36 y se reflejan en la Figura 4.44.

Tabla 4.35. Concentraciones acumulativas de Sb lixiviadas por percolación a partir del suelo A tratado con diferentes dosis de óxido de Al amorfo o de ferrihidrita.

Volumen percolado (mL)	Óxido de Al amorfo				Ferrihidrita		
	0%	1%	2%	5%	1%	2%	5%
	Sb (mg kg⁻¹)						
25	0,153	0,173	0,080	0,067	0,001	0,009	0,008
50	0,533	0,482	0,208	0,177	0,004	0,013	0,011
75	0,981	0,790	0,577	0,244	0,008	0,026	0,016
100	1,45	1,15	0,831	0,415	0,011	0,037	0,022
125	1,93	1,46	1,07	0,515	0,057	0,048	0,028
150	2,43	1,79	1,31	0,622	0,100	0,070	0,035
175	2,95	2,21	1,54	0,732	0,127	0,083	0,042
200	3,46	2,69	1,81	0,842	0,152	0,094	0,049
225	3,96	3,08	2,03	0,949	0,174	0,106	0,056
250	4,47	3,45	2,29	1,05	0,196	0,126	0,065
275	4,93	3,72	2,54	1,16	0,217	0,171	0,074
300	5,39	4,12	2,80	1,26	0,242	0,219	0,080
325	5,94	4,39	3,02	1,37	0,266	0,237	0,087
350	6,47	4,65	3,24	1,45	0,337	0,269	0,094
375	6,97	4,92	3,45	1,57	0,395	0,271	0,101
400	7,43	5,12	3,68	1,66	0,423	0,297	0,110
425	7,87	5,35	3,92	1,78	0,445	0,314	0,116
450	8,27	5,56	4,10	1,90	0,508	0,333	0,124
475	8,54	5,75	4,42	1,99	0,527	0,372	0,131
500	8,81	5,94	4,62	2,08	0,563	0,389	0,140
525	9,06	6,14	4,87	2,17	0,598	0,401	0,147
550	9,31	6,37	5,04	2,24	0,620	0,412	0,152
575	9,55	6,56	5,24	2,36	0,637	0,425	0,158
600	9,81	6,71	5,41	2,43	0,649	0,438	0,166

Las concentraciones acumulativas de Sb lixiviadas a partir de la columna del suelo A a lo largo del volumen de agua percolado alcanzan un valor de 9,8 mg kg⁻¹. Cuando dicho suelo es enmendado con el óxido de Al amorfo se produce una progresiva disminución de la lixiviación de Sb con el incremento de la dosis enmendante aplicada al suelo. Dichas reducciones alcanzan niveles del 32%, 45% y 75% cuando se aplican dosis del 1%, 2% y 5% de óxido de Al amorfo, respectivamente. Cuando el enmendante utilizado es la ferrihidrita la lixiviación de Sb disminuye de forma drástica, alcanzándose niveles de reducción > 93% cuando se incorpora la cantidad más baja de enmendante (1%). Cuando la dosis de enmendante aplicada se incrementa hasta el 5% la reducción en la lixiviación de Sb llega hasta el 98%.

Las concentraciones acumulativas de Sb lixiviadas a partir de la columna del suelo B a lo largo de volumen de agua percolado alcanzan un valor de $0,23 \text{ mg kg}^{-1}$. Este valor disminuye de forma progresiva con el incremento de la dosis de óxido de Al amorfo aplicada al suelo. La lixiviación de Sb se reduce en un 32%, 52% y 82% cuando se incorpora al suelo óxido de Al amorfo en cantidades del 1%, 2% y 5%, respectivamente. Cuando el enmendante añadido al suelo es la ferrihidrita la disminución en la lixiviación de Sb se produce de forma más pronunciada, consiguiéndose niveles de reducción de hasta el 76% cuando la dosis de enmendante aplicada es del 1%. Dichos niveles llegan hasta el 90% cuando se incorpora al suelo un 5% de ferrihidrita.

Las concentraciones acumulativas de As lixiviadas a partir de la columna del suelo B a lo largo del volumen de agua percolado muestran un valor de $0,37 \text{ mg kg}^{-1}$. La lixiviación de As disminuye considerablemente con la aplicación de enmiendas al suelo, ya sea óxido de Al amorfo o ferrihidrita. Los niveles de reducción en la lixiviación de As aumentan ligeramente con el incremento de la cantidad de enmendante. Éstos se sitúan dentro de los rangos 87-93% y 74-88% cuando se aplica al suelo óxido de Al amorfo y ferrihidrita, respectivamente, siendo, por tanto, el primero de ellos el que muestra una eficacia ligeramente mayor.

Las concentraciones acumulativas de Pb lixiviadas a partir de la columna del suelo B a lo largo del volumen de agua percolado alcanzan un valor de $0,097 \text{ mg kg}^{-1}$. La aplicación al suelo tanto de óxido de Al amorfo como de ferrihidrita conlleva un descenso en la lixiviación de este elemento. Los niveles de reducción se sitúan dentro de los rangos 57-88% y 73-99% cuando se incorpora al suelo óxido de Al amorfo y ferrihidrita, respectivamente. La ferrihidrita muestra un comportamiento más efectivo, suprimiendo prácticamente la lixiviación de Pb cuando se aplica una dosis del 5%.

Los estudios de lixiviación en columna confirman la eficacia del óxido de Al amorfo y de la ferrihidrita para estabilizar suelos mineros contaminados con Sb. Estos materiales consiguen altos niveles de reducción en la lixiviación de Sb cuando los suelos son enmendados con las dosis adecuadas de los mismos, independientemente del nivel de contaminación del suelo. La habilidad de estos tratamientos enmendantes se pone de manifiesto desde las primeras etapas de lixiviación, mostrando una eficacia más o menos constante a lo largo de todo el proceso de lixiviación. Dichos tratamientos son también capaces de disminuir simultáneamente de forma importante la lixiviación de As y Pb.

Tabla 4.36. Concentraciones acumulativas de los elementos tóxicos lixiviadas por percolación a partir del suelo B tratado con diferentes dosis de óxido de Al amorfo o de ferrihidrita.

Volumen percolado (mL)	Óxido de Al amorfo				Ferrihidrita			Óxido de Al amorfo				Ferrihidrita			Óxido de Al amorfo				Ferrihidrita			
	0%	1%	2%	5%	1%	2%	5%	0%	1%	2%	5%	1%	2%	5%	0%	1%	2%	5%	1%	2%	5%	
	Sb (mg kg ⁻¹)							As (mg kg ⁻¹)							Pb (mg kg ⁻¹)							
25	0,023	0,012	0,008	0,010	0,004	0,003	0,001	0,010	0,003	0,002	0,001	0,005	0,003	0,004	0,004	0,003	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	n.d.
50	0,043	0,019	0,011	0,013	0,007	0,005	0,002	0,023	0,005	0,003	0,002	0,008	0,006	0,006	0,008	0,003	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	n.d.
75	0,053	0,026	0,015	0,016	0,011	0,007	0,003	0,035	0,007	0,004	0,002	0,012	0,009	0,009	0,012	0,004	0,003	0,003	0,003	0,003	0,002	n.d.
100	0,064	0,033	0,019	0,016	0,013	0,008	0,005	0,048	0,009	0,005	0,004	0,017	0,012	0,011	0,015	0,005	0,005	0,004	0,003	0,003	0,003	n.d.
125	0,074	0,040	0,023	0,018	0,015	0,009	0,006	0,061	0,011	0,005	0,005	0,021	0,016	0,014	0,019	0,007	0,006	0,004	0,004	0,004	0,004	n.d.
150	0,084	0,045	0,027	0,020	0,018	0,011	0,008	0,074	0,014	0,006	0,006	0,025	0,019	0,017	0,023	0,008	0,007	0,005	0,005	0,005	0,005	n.d.
175	0,097	0,053	0,031	0,021	0,020	0,011	0,009	0,087	0,016	0,007	0,008	0,029	0,022	0,019	0,029	0,010	0,009	0,006	0,006	0,006	0,006	n.d.
200	0,108	0,060	0,035	0,023	0,021	0,012	0,010	0,100	0,019	0,008	0,009	0,033	0,025	0,022	0,032	0,011	0,010	0,006	0,007	0,007	0,007	n.d.
225	0,118	0,067	0,040	0,024	0,023	0,013	0,011	0,114	0,021	0,009	0,010	0,037	0,029	0,024	0,036	0,013	0,012	0,007	0,008	0,008	0,008	n.d.
250	0,127	0,074	0,044	0,026	0,025	0,014	0,012	0,128	0,023	0,010	0,011	0,041	0,031	0,027	0,041	0,015	0,014	0,008	0,009	0,009	0,009	n.d.
275	0,136	0,081	0,049	0,027	0,027	0,015	0,013	0,143	0,025	0,011	0,012	0,044	0,034	0,028	0,046	0,016	0,016	0,008	0,010	0,011	0,011	n.d.
300	0,144	0,087	0,053	0,028	0,029	0,015	0,014	0,158	0,027	0,012	0,013	0,048	0,037	0,029	0,051	0,018	0,018	0,008	0,012	0,012	0,012	n.d.
325	0,152	0,094	0,058	0,029	0,031	0,016	0,015	0,173	0,029	0,013	0,014	0,051	0,039	0,030	0,055	0,020	0,019	0,009	0,014	0,013	0,013	n.d.
350	0,160	0,100	0,063	0,029	0,034	0,017	0,016	0,189	0,031	0,014	0,016	0,055	0,041	0,032	0,061	0,022	0,021	0,009	0,016	0,014	0,014	n.d.
375	0,168	0,106	0,069	0,030	0,036	0,018	0,017	0,206	0,033	0,015	0,017	0,060	0,044	0,033	0,067	0,024	0,023	0,009	0,017	0,015	0,015	n.d.
400	0,175	0,112	0,074	0,032	0,039	0,020	0,017	0,218	0,034	0,016	0,018	0,063	0,046	0,034	0,072	0,026	0,025	0,009	0,018	0,015	0,015	n.d.
425	0,182	0,119	0,080	0,033	0,041	0,022	0,018	0,236	0,036	0,017	0,020	0,068	0,049	0,036	0,076	0,028	0,027	0,009	0,020	0,016	0,016	n.d.
450	0,189	0,125	0,085	0,034	0,044	0,023	0,019	0,254	0,038	0,018	0,021	0,072	0,052	0,037	0,080	0,030	0,029	0,010	0,021	0,016	0,016	n.d.
475	0,195	0,131	0,090	0,036	0,047	0,025	0,019	0,273	0,039	0,020	0,022	0,076	0,054	0,039	0,083	0,032	0,030	0,010	0,022	0,016	0,016	n.d.
500	0,202	0,137	0,094	0,037	0,049	0,026	0,020	0,292	0,040	0,021	0,023	0,079	0,057	0,040	0,086	0,034	0,032	0,010	0,023	0,016	0,016	n.d.
525	0,208	0,142	0,099	0,039	0,051	0,028	0,021	0,311	0,042	0,024	0,025	0,083	0,060	0,042	0,088	0,036	0,033	0,011	0,023	0,017	0,017	n.d.
550	0,216	0,147	0,103	0,040	0,052	0,030	0,022	0,331	0,043	0,028	0,025	0,088	0,062	0,043	0,091	0,038	0,035	0,011	0,024	0,017	0,017	n.d.
575	0,226	0,153	0,107	0,041	0,053	0,031	0,023	0,350	0,044	0,031	0,027	0,092	0,065	0,045	0,094	0,040	0,037	0,012	0,025	0,017	0,017	n.d.
600	0,234	0,158	0,112	0,043	0,055	0,033	0,024	0,369	0,046	0,035	0,028	0,096	0,069	0,046	0,097	0,041	0,038	0,012	0,026	0,017	0,017	0,001

n.d.: no detectado.

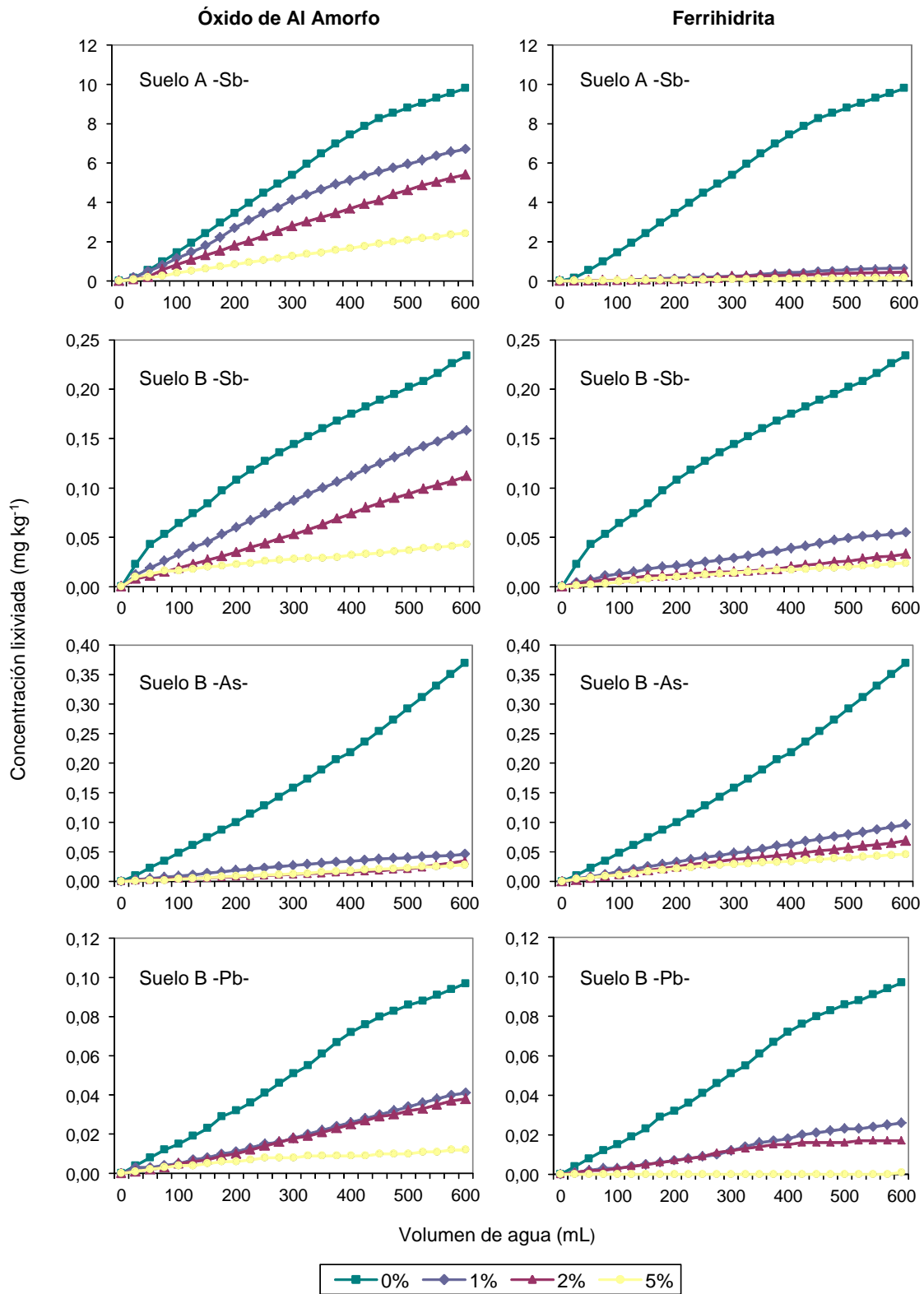


Figura 4.44. Concentraciones acumulativas de los elementos tóxicos lixiviadas a partir de suelos mineros enmendados con diferentes dosis de óxido de Al amorfo y ferrihidrita.

5. CONCLUSIONES

Caracterización ambiental de los suelos y estudio de la vegetación tolerante

Los suelos del entorno cercano a los residuos mineros persistentes en las áreas afectadas por las explotaciones mineras abandonadas objeto de estudio (Barruecopardo, Terrubias, San Antonio y Clara) muestran un elevado nivel de contaminación por los diferentes elementos tóxicos presentes en los mismos (As, Sb y Pb). Existe igualmente un considerable riesgo de transferencia de estos elementos a otros puntos del ecosistema, poniéndose de manifiesto la necesidad de adoptar medidas para la recuperación de estas zonas.

De forma general, la vegetación existente en las áreas mineras estudiadas muestra tolerancia al As y al Pb a través de un comportamiento excluyente, mientras que con respecto al Sb la vegetación desarrolla también propiedades acumuladoras. Entre las plantas excluyentes, hay especies con gran potencial para ser usadas en técnicas de fitoestabilización de suelos contaminados con As, Sb o Pb.

Barruecopardo

Los suelos del área minera de Barruecopardo, principalmente los de la zona de la planta de tratamiento, muestran una importante contaminación por As. Su concentración total, especialmente en la capa superior de los suelos ($70\text{-}5.330\text{ mg kg}^{-1}$), supera ampliamente los niveles críticos ($20\text{-}50\text{ mg kg}^{-1}$) por encima de los cuales se considera que la toxicidad por As es posible. Su concentración soluble, aunque representa $< 2\%$ de la total, resulta ser también elevada (hasta 12 mg kg^{-1}), implicando una alta peligrosidad para el ecosistema circundante. El As se distribuye fundamentalmente en las fracciones reducible ($13\text{-}65\%$) y residual ($30\text{-}82\%$) de los suelos, por lo que cambios ambientales que conlleven una evolución hacia condiciones reductoras entrañan un alto riesgo de movilización del As retenido por los (oxihidróxidos de Fe, principales sumideros de este elemento, sobre todo en la zona más afectada por los procesos de beneficio de minerales.

La vegetación presente en esta área desarrolla tolerancia al As por medio de una estrategia excluyente. Entre esta vegetación, los arbustos *Salix atrocinerea* Brot. y *Genista scorpius* (L.) DC. se muestran como especies adecuadas para ser usadas con fines de revegetación, siendo, de las plantas capaces de desarrollarse en los lugares más contaminados, las que presentan los FB_{soluble} más bajos. Por otra parte, las especies *Agrostis castellana* (Boiss. & Reut.) y *Scirpus holoschoenus* L. son capaces de acumular altas concentraciones de As en sus raíces (> 600 y $> 3.000\text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente) con reducida translocación a sus partes aéreas ($FT < 0,1$ y $< 0,02$, respectivamente), presentando un alto potencial para ser empleadas en estrategias de fitoestabilización de As.

Terrubias

Los suelos del área minera de Terrubias presentan una alta contaminación por As, con concentraciones totales ($175\text{-}2.300\text{ mg kg}^{-1}$) que decrecen con la distancia al principal foco de contaminación y con la profundidad, pero superando en cualquier caso los niveles críticos de

As en los suelos. Sus concentraciones solubles ($0,20\text{-}12\text{ mg kg}^{-1}$), a pesar de representar una pequeña fracción de las totales ($\leq 2,5\%$), suponen una importante amenaza para la salud humana y el medio ambiente. El As se distribuye mayoritariamente en la fracción residual (85-95%), con lo que los riesgos de una movilización adicional bajo cambios en las condiciones ambientales existentes parecen bastante limitados.

La vegetación presente en esta área muestra, en general, tolerancia al As mediante una estrategia excluyente, excepto la especie *Rumex acetosella* L. que se comporta como una especie índice, reflejando los contenidos de As en los suelos. La elevada concentración de As que dicha especie puede alcanzar en sus partes aéreas ($> 200\text{ mg kg}^{-1}$) implica un alto riesgo de transferencia de este elemento a niveles superiores de la cadena trófica. Entre las plantas excluyentes, las especies rizomatosas *Agrostis castellana* (Boiss. & Reut.), *Scirpus holoschoenus* L., *Centaurea jacea* L. y *Eryngium campestre* L. muestran características apropiadas para ser usadas en estrategias de fitoestabilización de As, presentando un alto potencial para acumular este elemento a nivel de sus raíces (FB_{soluble} hasta 27,5, 20,2, 8,5 y 9,7, respectivamente), con reducida translocación a sus tejidos aéreos ($FT < 0,170$, $< 0,036$, $< 0,032$ y $< 0,147$, respectivamente).

San Antonio

Los suelos afectados por la explotación de la mina San Antonio muestran una alta contaminación por Sb, con concentraciones totales ($29\text{-}3.190\text{ mg kg}^{-1}$) que, si bien decrecen progresivamente con la profundidad, exceden claramente en cualquier caso los niveles críticos ($5\text{-}10\text{ mg kg}^{-1}$) por encima de los cuales se considera que la toxicidad por Sb es posible. Las concentraciones solubles de Sb, a pesar de representar una pequeña proporción de las totales ($< 2\%$), alcanzan valores muy elevados (hasta 27 mg kg^{-1}), implicando un gran riesgo para el ecosistema circundante. Las escombreras existentes muestran igualmente niveles solubles de Sb sumamente elevados ($37\text{-}175\text{ mg kg}^{-1}$), evidenciando la importante dispersión de Sb que se puede producir a partir de éstas a través de procesos de lixiviación o escorrentía. El Sb se distribuye mayoritariamente en la fracción residual (84-99%), tanto en los suelos como en las escombreras, por tanto, la movilización adicional de Sb que tendría lugar bajo diferentes condiciones ambientales resulta ser relativamente reducida, aunque podría aumentar de forma considerable los riesgos ambientales, dados los elevados niveles totales de Sb.

Entre la vegetación nativa de esta área existen plantas que presentan propiedades acumuladoras y plantas que muestran tolerancia al Sb por medio de una estrategia excluyente. Dentro del primer grupo se distingue la especie *Carduus tenuiflorus* Curt. cuya capacidad para absorber y translocar el Sb le lleva a acumular en sus tejidos aéreos altas concentraciones de este elemento (hasta 340 mg kg^{-1}). Los niveles de acumulación alcanzados, si bien pueden suponer un alto riesgo de transferencia del Sb a niveles superiores de la cadena trófica, no resultan ser lo suficientemente elevados para contemplar su uso en técnicas de fitoextracción. Dentro de las plantas excluyentes, la especie *Daphne gnidium* L. presenta un alto potencial para ser empleada en estrategias de fitoestabilización, siendo capaz de acumular altas

concentraciones de Sb en sus raíces ($> 295 \text{ mg kg}^{-1}$) con reducida translocación a sus tejidos aéreos ($\text{TF} < 0,171$).

Clara

Los suelos del terreno de cultivo afectado por la explotación de la mina Clara muestran una importante contaminación por Sb, As y Pb. Sus concentraciones totales, particularmente en la capa superior de los suelos (14-325, 245-760 y 755-10.660 mg kg^{-1} , respectivamente) y, de forma general, en la capa arable de los mismos, exceden ampliamente las correspondientes concentraciones máximas tolerables en suelos agrícolas (5, 20 y 100 mg kg^{-1}). Sus concentraciones solubles, aunque representan $< 1\%$ de las totales, superan también los valores límite recomendados en suelos agrícolas para el As (0,04 mg kg^{-1}) y el Pb (1 mg kg^{-1}). Tales niveles totales y solubles revelan el uso no seguro de estos suelos con fines agrícolas. El Sb se distribuye mayoritariamente en la fracción residual de los suelos ($> 97\%$), mientras que el As y el Pb muestran una importante presencia en la fracción reducible (0,6-38% y 15-71%, respectivamente), además de en la residual (58-99% y 18-46%, respectivamente). Existe, por tanto, un alto riesgo de movilización adicional de As y Pb bajo cambios ambientales que conlleven una evolución hacia condiciones reductoras.

La especie cultivada en esta área (*Triticum aestivum* L.) exhibe un comportamiento excluyente con respecto a los tres elementos tóxicos presentes. No obstante, en sus granos alcanza concentraciones de Pb (0,068-1,36 mg kg^{-1}) superiores a la máxima concentración permitida en cereales (0,2 mg kg^{-1}) de acuerdo con la normativa europea sobre niveles máximos de contaminantes en alimentos. El contenido de Pb en los granos de trigo resulta ser, por tanto, no aceptable desde el punto de vista toxicológico. Entre las plantas de crecimiento espontáneo presentes también en el terreno de cultivo, la especie *Dactylis glomerata* L. muestra un gran potencial para ser usada en técnicas de fitoestabilización de suelos contaminados con Pb, siendo capaz de acumular este elemento a nivel de sus raíces con bajísima translocación a sus tejidos aéreos ($\text{FT} < 0,003$).

Estudios de estabilización con agentes enmendantes

La aplicación de (oxihidróxidos de Fe y Al como agentes enmendantes de suelos mineros contaminados por Sb resulta efectiva para reducir la solubilidad de este elemento. La capacidad de los citados compuestos para inmovilizar al Sb sigue la siguiente secuencia: ferrihidrita $>$ óxido de Al amorfo $>$ goethita. La capacidad mostrada por la goethita no resulta suficiente para tratar eficazmente suelos altamente contaminados, mientras que los compuestos amorfos o poco cristalinos (ferrihidrita y óxido de Al amorfo) consiguen altos niveles de inmovilización del Sb (prácticamente del 100%) cuando se aplican en dosis del 5 y 10%, respectivamente, independientemente del nivel de contaminación del suelo. Los tratamientos a base de ferrihidrita y óxido de Al amorfo consiguen además inmovilizar simultáneamente al As y al Pb en gran medida (a niveles superiores al 99 y 75%, respectivamente) cuando los suelos están también contaminados con estos elementos. Los

niveles de inmovilización alcanzados cuando se aplican ferrihidrita u óxido de Al amorfo como enmiendas se traducen en una concordante disminución de la lixiviación de los distintos elementos tóxicos (Sb, As y Pb) presentes en los suelos mineros contaminados, poniendo de manifiesto el potencial de estos tratamientos para la estabilización de dichos suelos.

6. BIBLIOGRAFÍA

- Aboulroos, S.A., Helal, M.I.D. & Kamel, M.M., 2006. Remediation of Pb and Cd polluted soils using in situ immobilization and phytoextraction techniques. *Soil & Sediment Contamination*, 15: 199-215.
- Ackermann, S., Giere, R., Newvile, M. & Majzlan, J., 2009. Antimony sinks in the weathering crust of bullets from Swiss shooting ranges. *Science of the Total Environment*, 407: 1669-1682.
- Adriano, D.C., 1986. Trace elements in terrestrial environment. Springer-Verlag, New York.
- Adriano, D.C., Wenzel, W.W., Vangronsveld, J. & Bolan, N.S., 2004. Role of assisted natural remediation in environmental cleanup. *Geoderma*, 122: 121-142.
- Aguilar, J., Dorronsoro, C., Fernández, E., Fernández, J., García, I., Martín, F. & Simón, M., 2004. Remediation of Pb-Contaminated soils in the Guadiamar river basin (SW Spain). *Water Air and Soil Pollution*, 151: 323-333.
- Aguilar-Carrillo, J., Garrido, F., Barrios, L. & García-González, M.T., 2009. Induced reduction of the potential leachability of As, Cd and Tl in an element-spiked acid soil by the application of industrial by-products. *Geoderma*, 149: 367-372.
- Álvarez-Ayuso, E. & García-Sánchez, A., 2003a. Sepiolite as a feasible soil additive for the immobilization of cadmium and zinc. *Science of the Total Environment*, 305: 1-12.
- Álvarez-Ayuso, E. & García-Sánchez, A., 2003b. Palygorskite as a feasible amendment to stabilize heavy metal polluted soils. *Environmental Pollution*, 125: 337-344.
- Alloway, B.J., 1995. Heavy Metals in Soils. Second ed., Chapman & Hall, Glasgow, UK.
- Anawar, H.M., García-Sánchez, A., Murciego, A. & Buyolo, T., 2006. Exposure and bioavailability of arsenic in contaminated soils from the La Parrilla mine, Spain. *Environmental Geology*, 50: 170-179.
- Anawar, H.M., Freitas, M.C., Canha, N. & Santa Regina, I., 2011. Arsenic, antimony, and other trace element contamination in mine tailings affected area and uptake by tolerant plant species. *Environmental Geochemistry and Health*, 33: 353-362.
- Anderson, C.G., 2012. The metallurgy of antimony. *Chemie der Erde*, 72 (S4): 3-8.
- Angino, E.E., Magnuson, L.M., Waugh, T.C., Galle, O.K. & Bredfeldt, J., 1970. Arsenic in Detergents: Possible Danger and Pollution Hazard. *Science*, 168: 389-390.
- Antosiewicz, D.M., Escude-Duran, C., Wierzbowska, E. & Sklodowska, A., 2008. Indigenous plant species with the potential for the phytoremediation of arsenic and metals contaminated soil. *Water Air and Soil Pollution*, 193: 197-210.
- Arai, Y., Elzinga, E.J. & Sparks, D.L., 2001. X-ray absorption spectroscopic investigation of arsenite and arsenate adsorption at the aluminum oxide-water interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 235: 80-88.
- Arienzo, M., Adamo, P. & Cozzolino, V., 2004. The potential of *Lolium perenne* for revegetation of contaminated soil from a metallurgical site. *Science of the Total Environment*, 319: 13-25.
- Ashley, P., Craw, D., Graham, B. & Chappell, D.A., 2003. Environmental mobility of antimony around mesothermal stibnite deposits, New South Wales, Australia and southern New Zealand. *Journal of Geochemical Exploration*, 77: 1-14.
- Aslam, M. & Davis, S.S., 1979. Heavy metals in some Asian medicines and cosmetics. *Public Health*, 93: 274-284.

- Baig, J.A., Kazi, T.G., Arain, M.B., Shah, A.Q., Sarfraz, R.A., Afridi, H.I., Kandhro, G.A., Jamali, M.K. & Khan, S., 2009. Arsenic fractionation in sediments of different origins using BCR sequential and single extraction methods. *Journal of Hazardous Materials*, 167: 745-751.
- Baroni, F., Boscagli, A., Protano, G. & Riccobono, F., 2000. Antimony accumulation in *Achillea ageratum*, *Plantago lanceolata*, and *Silene vulgaris* growing in an old Sb-mining area. *Environmental Pollution*, 109: 347-352.
- Basta, N.T., Gradwohl, R., Snethen, K.I. & Schroder, J.L., 2001. Chemical immobilization of Pb, zinc, and cadmium in smelter-contaminated soils using biosolids and rock phosphate. *Journal of Environmental Quality*, 30: 1222-1230.
- Baveye, P., McBride, M.B., Bounidin, D., Hinesly, T.D., Dahdoh, M.S. & Abdel-Sabour, M.F., 1999. Mass balance and distribution of sludge-borne trace elements in a silt loam soil following long-term applications of sewage sludge. *Science of the Total Environment*, 227: 13-28.
- Becerril, J.M., Barrutia, O., García Plazaola, J.I., Hernández, A., Olano, J.M. & Garbisu, C., 2007. Especies nativas de suelos contaminados por metales: aspectos ecofisiológicos y su uso en fitorremediación. *Ecosistemas*, 16: 50-55.
- Bech, J., Poschenrieder, C., Llugany, M., Barceló, J., Tume, P., Tobias, F.J., Barranzuela, J.L. & Vasquez, E.R., 1997. Arsenic and heavy metal contamination of soil and vegetation around a copper mine in Northern Peru. *Science of the Total Environment*, 203: 83-91.
- Bech, J., Poschenrieder, C., Barceló, J. & Lansac, A., 2002. Plants from mine spoils in the South American area as potential sources of germplasm for phytoremediation technologies. *Acta Biotechnologica*, 22: 5-11.
- Bech, J., Corrales, I., Tume, P., Barceló, J., Duran, P., Roca, N. & Poschenrieder, C., 2012a. Accumulation of antimony and other potentially toxic elements in plants around a former antimony mine located in the Ribes Valley (Eastern Pyrenees). *Journal of Geochemical Exploration*, 113: 100-105.
- Bech, J., Roca, N., Barceló, J., Duran, P., Tume, P. & Poschenrieder, C., 2012b. Soil and plant contamination by lead mining in Bellmunt (Western Mediterranean Area). *Journal of Geochemical Exploration*, 113: 94-99.
- Belzile, N., Chen, Y.W. & Wang, Z.J., 2001. Oxidation of antimony (III) by amorphous iron and manganese oxyhydroxides. *Chemical Geology*, 174: 379-387.
- Benedetti, M.F., VanRiemsdijk, W.H., Koopal, L.K., Kinniburgh, D.G., Goody, D.C. & Milne, C.J., 1996. Metal ion binding by natural organic matter: From the model to the field. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60: 2503-2513.
- Benson, L.M., Porter, E.K. & Peterson, P.J., 1981. Arsenic accumulation, tolerance and genotypic variation in plants on arsenical mine wastes in SW England. *Journal of Plant Nutrition*, 3: 655-666.
- Bermond, A., 2001. Limits of sequential extraction procedures re-examined with emphasis on the role of H⁺ ion reactivity. *Analytica Chimica Acta*, 445: 79-88.
- Bermúdez, G.M.A., Jasan, R., Plá, R. & Pignata, M.L., 2011. Heavy metal and trace element concentrations in wheat grains: assessment of potential non-carcinogenic health hazard through their consumption. *Journal of Hazardous Materials*, 193: 264-271.
- Berti, W.R. & Cunningham, S.D., 1997. In-place inactivation of Pb in Pb contaminated soils. *Environmental Science & Technology*, 31: 1359-1364.

- Bissen, M. & Frimmel, F.H., 2003. Arsenic – a review. Part I: Occurrence, Toxicity, Speciation, Mobility. *Acta Hydrochimica e Hydrobiologica*, 31: 9-18.
- Biver, M., Krachler, M. & Shotyk, W., 2011. The desorption of antimony(V) from sediments, hydrous oxides, and clay minerals by carbonate, phosphate, sulphate, nitrate, and chloride. *Journal of Environmental Quality*, 40: 1143-1152.
- Bohn, H.L., McNeal, B.L., O'Connor, G.A., 1985. *Soil Chemistry*. Wiley Interscience, Wiley & Sons, New York.
- Boisson, J., Mench, M., Sappin-Didier, V., Solda, P. & Vangronsveld, J., 1998. Short-term in situ immobilization of Cd and Ni by beringite and steel shots application to long-term sludged plots. *Agronomie*, 18: 347-359.
- Boisson, J., Mench, M., Vangronsveld, J., Ruttens, A., Kopponen, P. & De Koe, T., 1999a. Immobilization of trace metals and arsenic by different soil additives: Evaluation by means of chemical extractions. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 30: 365-387.
- Boisson, J., Ruttens, A., Mench, M. & Vangronsveld, J., 1999b. Evaluation of hydroxyapatite as a metal immobilizing soil additive for the remediation of polluted soils. Part 1. Influence of hydroxyapatite on metal exchangeability in soil, plant growth and plant metal accumulation. *Environmental Pollution*, 104: 225-233.
- Bolan, N.S., Park, J.H., Robinson, B., Naidu, R. & Huh, K.Y., 2011. Phytostabilization: A green approach to contaminant containment. *Advances in Agronomy*, 112: 145-204.
- Bosso, S.T. & Enzweiler, J., 2008. Bioaccessible lead in soils, slag, and mine wastes from an abandoned mining district in Brazil. *Environmental Geochemistry and Health*, 30: 219-229.
- Boussen, S., Soubrand, M., Bril, H., Ouerfelli, K. & Abdeljaouad, S., 2013. Transfer of lead, zinc and cadmium from mine tailings to wheat (*Triticum aestivum*) in carbonated Mediterranean (Northern Tunisia) soils. *Geoderma*, 192: 227-236.
- Bradl, H.B., 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 227: 1-18.
- Brown, S., Christensen, B., Lombi, E., McLaughlin, M., McGrath, S., Colpaert, J. & Vangronsveld, J., 2005. An inter-laboratory study to test the ability of amendments to reduce the availability of Cd, Pb, and Zn in situ. *Environmental Pollution*, 138: 34-45.
- Burton, K.W., Morgan, E. & Roig, A., 1984. The influence of heavy metals upon the growth of sitka-spruce in South Wales forests. *Plant and Soil*, 78: 271-282.
- Buschmann, J. & Sigg, L., 2004. Antimony (III) binding to humic substances: Influence of pH and type of humic acid. *Environmental Science & Technology*, 38: 4535-4541.
- Buschmann, J., Canonica, S. & Sigg, L., 2005. Photoinduced oxidation of antimony (III) in the presence of humic acid. *Environmental Science & Technology*, 39: 5335-5341.
- Camm, G.S., Glass, H.J., Bryce, D.W. & Butcher, A.R., 2004. Characterisation of a mining-related arsenic-contaminated site, Cornwall, UK. *Journal of Geochemical Exploration*, 82: 1-15.
- Cao, X. & Ma, L.Q., 2004. Effects of compost and phosphate on plant arsenic accumulation from soils near pressure-treated wood. *Environmental Pollution*, 132: 435-442.
- Caravaca, C., 2005. Real Decreto sobre Suelos Contaminados: Un recurso vital bajo nuestros pies. *Ambienta*, 41: 18-25.

- Carrillo-González, R., Šimůnek, J., Sauvé, S. & Adriano, D., 2006. Mechanisms and pathways of trace element mobility in soils. *Advances in Agronomy*, 91: 111-178.
- Casado, M., Anawar, H.M., García-Sánchez, A. & Santa Regina, I., 2007. Antimony and arsenic uptake by plants in an abandoned mining area. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 38: 1255-1275.
- Cerriotti, G. & Amarasiriwardena, D., 2009. A study of antimony complexed to soil-derived humic acids and inorganic antimony species along a Massachusetts highway. *Microchemical Journal*, 91: 85-93.
- Chen, Z.S., Lee, G.J. & Liu, J.C., 2000. The effects of chemical remediation treatments on the extractability and speciation of cadmium and lead in contaminated soils. *Chemosphere*, 41: 235-242.
- Chen, M., Ma, L.Q., Singh, S.P., Cao, R.X. & Melamed, R., 2003. Field demonstration of in situ immobilization of soil Pb using P amendments. *Advances in Environmental Research*, 8: 93-102.
- Cheng, S.F. & Hseu, Z.Y., 2002. In-situ immobilization of cadmium and lead by different amendments in two contaminated soils. *Water Air and Soil Pollution*, 140: 73-84.
- Cheshire, M.V., Dumat, C., Fraser, A.R., Hillier, S. & Staunton, S., 2000. The interaction between soil organic matter and soil clay minerals by selective removal and controlled addition of organic matter. *European Journal of Soil Science*, 51: 497-509.
- Chisholm-Brause, C.J., Roe, A.L., Hayes, K.F., Brown, G.E. & Parks, G.A., 1989. XANES and EXAFS study of aqueous Pb(II) adsorbed on oxide surfaces. *Physica B: Condensed Matter*, 158: 674-675.
- Chisholm-Brause, C.J., Hayes, K.F., Roe, A.L., Brown, G.E., Parks, G.A. & Leckie, J.O., 1990. Spectroscopic investigation of Pb(II) complexes at the γ -Al₂O₃/water interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54: 1897-1909.
- Chlopecka, A. & Adriano, D.C., 1996. Mimicked in-situ stabilization of metals in a cropped soil: Bioavailability and chemical form of zinc. *Environmental Science & Technology*, 30: 3294-3303.
- Chlopecka, A. & Adriano, D.C., 1997. Influence of zeolite, apatite and Fe-oxide on Cd and Pb uptake by crops. *Science of the Total Environment*, 207: 195-206.
- Chopin, E.I.B. & Alloway, B.J., 2007. Distribution and mobility of trace elements in soils and vegetation around the mining and smelting areas of Tharsis, Riotinto and Huelva, Iberian Pyrite Belt, SW Spain. *Water Air and Soil Pollution*, 182: 245-261.
- Clemente, R., Hartley, W., Riby, P., Dickinsin, N.M. & Lepp, N.W., 2010. Trace element mobility in a contaminated soil two years after field-amendment with a greenwaste compost mulch. *Environmental Pollution*, 158: 1644-1651.
- COM, 2002 - 179. Hacia una estrategia temática para la protección del suelo. Comunicación de la Comisión al Consejo, el Parlamento Europeo, el Comité Económico y Social y el Comité de las Regiones. Comisión de las Comunidades Europeas. Bruselas.
- COM, 2006 - 231. Estrategia temática para la protección del suelo. Comunicación de la Comisión al Consejo, al Parlamento Europeo, al Comité Económico y Social Europeo, y al Comité de las Regiones. Comisión de las Comunidades Europeas. Bruselas.
- COM, 2006 - 232. Propuesta para una Directiva del Parlamento y Consejo Europeo por el que se establece un marco para la protección del suelo y se modifica la Directiva 2004/35/CE. Comisión de las Comunidades Europeas. Bruselas.

- COM, 2012 - 46. Aplicación de la Estrategia Temática para la protección del Suelo y actividades en curso. Informe de la Comisión al Parlamento Europeo, al consejo, al Comité Económico y Social Europeo y al Comité de las Regiones. Comisión Europea. Bruselas.
- Conesa, H.M., Faz, A. & Arnaldos, R., 2006. Heavy metal accumulation and tolerance in plants from mine tailings of the semiarid Cartagena-La Unión mining district (SE Spain). *Science of the Total Environment*, 366: 1-11.
- Conesa, H.M., Wieser, M., Passer, M., Hockmann, K., Evangelou, M.W.H., Studer, B. & Schulín, R., 2010. Effects of three amendments on extractability and fractionation of Pb, Cu, Ni and Sb in two shooting range soils. *Journal of Hazardous Materials*, 181: 845-850.
- Courtin-Nomade, A., Rakotoarisoa, O., Bril, H., Grybos, M., Forestier, L., Foucher, F. & Kunz, M., 2012. Weathering of Sb-rich mining and smelting residues: Insight in solid speciation and soil bacteria toxicity. *Chemie der Erde-Geochemistry*, 72: 29-39.
- Craw, D., Koons, P.O. & Chappell, D.A., 2002. Arsenic distribution during formation and capping of an oxidised sulphidic minesoil, Macraes mine, New Zealand. *Journal of Geochemical Exploration*, 76: 13-29.
- Craw, D., Rufaut, C., Haffert, L. & Paterson, L., 2007. Plant colonization and arsenic uptake on high arsenic mine wastes, New Zealand. *Water Air and Soil Pollution*, 179: 351-364.
- Davidson, C.M., Duncan, A.L., Littlejohn, D., Ure, A.M. & Garden, L.M., 1998. A critical evaluation of the three-stage BCR sequential extraction procedure to assess the potential mobility and toxicity of heavy metals in industrially-contaminated land. *Analytica Chimica Acta*, 363: 45-55.
- De Koe, T. & Jaques, N.M.M., 1993. Arsenate tolerance in *Agrostis castellana* and *Agrostis delicatula*. *Plant and Soil*, 151: 185-191.
- De Koe, T., 1994. *Agrostis castellana* and *Agrostis delicatula* on heavy-metal and arsenic enriched sites in NE Portugal. *Science of the Total Environment*, 145: 103-109.
- Decisión del Consejo 2003/33/CE del 19 de diciembre de 2002, por la que se establecen los criterios y procedimientos de admisión de residuos en los vertederos con arreglo al artículo 16 y al anexo II de la Directiva 1999/31/CEE. *Diario Oficial de las Comunidades Europeas*, L 11: 27-49.
- Del Valle González, A., 1997. Las antiguas minas de Losacio (Zamora). *Infocalcita*, 22: 8-17.
- DeVitre, R., Belzile, N. & Tessier, A., 1991. Speciation and adsorption of arsenic on diagenetic iron oxyhydroxides. *Limnology and Oceanography*, 36: 1480-1485.
- Directiva Europea 98/83/CE del 3 de noviembre de 1998, relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano. *Diario Oficial de las Comunidades Europeas*, L 330: 32-54.
- Directiva Europea 2002/32/CE del 7 de mayo de 2002, sobre sustancias indeseables en la alimentación animal. *Diario Oficial de las Comunidades Europeas*, L 140: 10-21.
- Directiva Europea 2004/35/CE del 21 de abril de 2004, sobre responsabilidad medioambiental en relación con la prevención y reparación de daños medioambientales. *Diario Oficial de la Unión Europea*, L 143: 56-75.
- Directiva Europea 2006/21/CE del 15 de marzo de 2006, sobre la gestión de los residuos de industrias extractivas y por la que se modifica la Directiva 2004/35/CE. *Diario Oficial de la Unión Europea*, L 102: 15-33.

- Dixit, S. & Hering, J.G., 2003. Comparison of arsenic(V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals: Implications for arsenic mobility. *Environmental Science & Technology*, 37: 4182-4189.
- Dove, P.M. & Rimstidt, J.D., 1985. The solubility and stability of scorodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *American Mineralogist*, 70: 838-844.
- Drahota, P. & Filippi, M., 2009. Secondary arsenic minerals in the environment: A review. *Environment International*, 35: 1243-1255.
- Drahota, P., Filippi, M., Ettler, V., Rohovec, J., Mihaljevic, M. & Sebek, O., 2012. Natural attenuation of arsenic in soils near a highly contaminated historical mine waste dump. *Science of the Total Environment*, 414: 546-555.
- Echeverría, J.C., Morera, M.T., Mazkiarán, C. & Garrido, J.J., 1998. Competitive sorption of heavy metal by soils. Isotherms and fractional factorial experiments. *Environmental Pollution*, 101: 275-284.
- EN-12457-4, 2002. Characterization of waste- leaching-compliance test for leaching of granular waste materials and sludges e Part 4: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 l/kg for materials with particle size below 10 mm (without or with size reduction).
- Environmental Protection Agency (EPA), 1995. Contaminants and Remedial Options at Selected Metal-Contaminated Sites. U.S. EPA /540/R-95/512. Washington, D.C.
- Ettler, V., Tejnecký, V., Mihaljevič, M., Šebek, O., Zuna, M. & Vaněk, A., 2010. Antimony mobility in lead smelter-polluted soils. *Geoderma*, 155: 409-418.
- European Environment Agency (EEA) and Joint Research Centre (JRC), 2010. The European Environment. State and Outlook 2010. Soil. Publications Office of the European Union. Luxembourg.
- European Environment Agency (EEA) and Joint Research Centre (JRC), 2012. The State of Soil in Europe. Publications Office of the European Union. Luxembourg.
- Ewers, W., 1991. Standards, guidelines and legislative regulatory concerning metals and their compounds. In: Merian, E., (Ed.). *Metals and their compounds in the environment*. Weinheim, Germany: VCH Publishers, 687-711.
- Farrell, M. & Jones, D.L., 2010. Use of composts in the remediation of heavy metal contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials*, 175: 575-582.
- Fayiga, A.O. & Ma, L.Q., 2006. Using phosphate rock to immobilize metals in soil and increase arsenic uptake by hyperaccumulator *Pteris vittata*. *Science of the Total Environment*, 359: 17-25.
- Fernández-Caliani, J.C. & Barba.Brioso, C., 2010. Metal immobilization in hazardous contaminated minesoils after marble slurry waste application. A field assessment at the Tharsis mining district (Spain). *Journal of Hazardous Materials*, 181: 817-826.
- Filella, M., Belzile, N. & Chen, Y.W., 2002. Antimony in the environment: a review focused on natural waters I. Occurrence. *Earth-Science Reviews*, 57: 125-176.
- Fitz, W.J. & Wenzel, W.W., 2002. Arsenic transformations in the soil-rhizosphere-plant system: fundamentals and potential application to phytoremediation. *Journal of Biotechnology*, 99: 259-278.
- Flores-Tavizon, E., Alarcon-Herrera, M.T., González-Elizondo, S. & Olguin, E.J., 2003. Arsenic tolerating plants from mine sites and hot springs in the semi-arid region of Chihuahua, Mexico. *Acta Biotechnologica*, 23: 113-119.

- Flynn, H.C., Meharg, A.A., Bowyer, P.K. & Paton, C.I., 2003. Antimony bioavailability in mine soils. *Environmental Pollution*, 124: 93-100.
- Foster, A.L., Brown, G.E. & Parks, G.A., 2003. X-ray absorption fine structure study of As(V) and Se(IV) sorption complexes on hydrous Mn oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67: 1937-1953.
- Francesconi, K., Visoottiviset, P., Sridokchan, W. & Goessler, W., 2002. Arsenic species in an arsenic hyperaccumulating fern, *Pityrogramma calomelanos*: a potential phytoremediator of arsenic-contaminated soils. *Science of the Total Environment*, 284: 27-35.
- Freitas, H., Prasad, M.N.V. & Pratas, J., 2004. Plant community tolerant to trace elements growing on the degraded soils of Sao Domingos mine in the south east of Portugal: environmental implications. *Environmental International*, 30: 65-72.
- Gál, J., Hursthouse, A. & Cuthbert, S., 2007. Bioavailability of arsenic and antimony in soils from an abandoned mining area, Glendinning (SW Scotland). *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 42: 1263-1274.
- Galán Huertos, E. & Romero Baena, A., 2008. Contaminación de suelos por metales pesados. *Macla*, 10: 48-60.
- García-Salgado, S., García-Casillas, D., Quijano-Nieto, M.A. & Bonilla-Simón, M.M., 2012. Arsenic and heavy metal uptake and accumulation in native plant species from soils polluted by mining activities. *Water Air and Soil Pollution*, 223: 559-572.
- García-Sánchez, A., Álvarez-Ayuso, E. & Rodríguez-Martín, F., 2002. Sorption of As(V) by some oxyhydroxides and clay minerals. Application to its immobilization in two polluted mining soils. *Clay Minerals*, 37: 187-194.
- García-Sánchez, A. & Álvarez-Ayuso, E., 2003. Arsenic in soil and waters and its relation to geology and mining activities (Salamanca Province, Spain). *Journal of Geochemical Exploration*, 80: 69-79.
- García-Sánchez, A., Alonso-Rojo, P. & Santos-Francés, F., 2010. Distribution and mobility of arsenic in soils of a mining area (Western Spain). *Science of the Total Environment*, 408: 4194-4201.
- Gee, G.W. & Bauder, J.W., 1986. Particle-size analysis. En: Klute, A. (ed.) *Methods of soil analysis*. Part 1. 2nd ed. *Agronomy Monogr.* 9. ASA & SSSA, Madison, WI., 383-411.
- Geebelen, W., Adriano, D.C., Van der Lelie, D., Mench, M., Carleer, R., Clijsters, H. & Vangronsveld, J., 2003. Selected bioavailability assays to test the efficacy of amendment-induced immobilization of lead in soils. *Plant and Soil*, 249: 217-228.
- Gemeinhardt, C., Müller, S., Weigand, H. & Marb, C., 2006. Chemical immobilisation of arsenic in contaminated soils using iron(II) sulphate- Advantages and pitfalls. *Water Air and Soil Pollution*, 6: 281-297.
- Giannakopoulos, E., Christoforidis, K.C., Tsipis, A., Jerykiewick, M. & Deligiannakis, Y., 2005. Influence of Pb(II) on the radical properties of humic substances and model compounds. *Journal of Physycal Chemistry A*, 109: 2223-2232.
- Gleyzes C, Tellier S & AstrucM, 2002. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *Trends in Analytical Chemistry*, 21: 451-467.

- Goldberg, S. & Johnston, C.T., 2001. Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy, and surface complexation modelling. *Journal of Colloid and Interface Science*, 234: 204-216.
- Goldberg, S., Lebron, I., Suarez, D.L. & Hinedi, Z.R., 2001. Surface characterisation of amorphous aluminium oxides. *Soil Science Society of America Journal*, 65: 78-86.
- Gonzaga, M.I.S., Gonzaga Santos, J.A. & Qiyng Ma, L., 2006. Arsenic phytoextraction and hiperaccumulation by fern species. *Scientia Agrícola (Piracicaba, Braz.)*, 63: 90-101.
- González, R.C. & González-Chávez, M.C.A., 2006. Metal accumulation in wild plants surrounding mining wastes. *Environmental Pollution*, 144: 84-92.
- González-Muñoz, M.J., Meseguer-Soler, I. & Mateos-Vega, C.J., 2009. Elementos ultratraza ¿Nutrientes o tóxicos? *Revista de Toxicología*, 26: 93-103.
- González-Núñez, R., Alba, M.D., Orta, M.M., Vidal, M. & Rigor, A., 2012. Remediation of metal-contaminated soils with the addition of materials – Part II: Leaching test to evaluate the efficiency of materials in the remediation of contaminated soils. *Chemosphere*, 87: 829-837.
- Gräfe, M., Pick, M.J. & Grossi, P.R., 2001. Adsorption of arsenate (V) and arsenite (III) on goethite in the presence and absence of dissolved organic carbon. *Soil Science Society of America Journal*, 65: 1680-1687.
- Gräfe, M., Eick, M.J., Grossi, P.R. & Saunders, A.M., 2002. Adsorption of arsenate and arsenite on ferrihydrite in the presence and absence of dissolved organic carbon. *Journal of Environmental Quality*, 31: 1115-1123.
- Gräfe, M., Singh, B. & Balasubramanian, M., 2007. Surface speciation of Cd(II) and Pb(II) on kaolinite by XAFS spectroscopy. *Journal of Colloid and Interface Science*, 315: 21-32.
- Gray, C.W., Dunham, S.J., Dennis, P.G., Zhao, F.J. & McGrath, S.P., 2006. Field evaluation of situ remediation of heavy metal contaminated soil using lime and red-mud. *Environmental Pollution*, 142: 530-539.
- Griggs, C.S., Martin, W.A., Larson, S.L., O'Connor, G., Fabian, G., Zynda, G. & Mackie, D., 2011. The effect of phosphate application on the mobility of antimony in firing range soils. *Science of the Total Environment*, 409: 2397-2403.
- Gumiel Martínez, P., Arribas Moreno, A. & Saavedra Alonso, J., 1976. Geología y metalogenia del yacimiento de estibina-scheelita de "San Antonio", Albuquerque (Badajoz). *Stvdiya Geologica*, X: 61-93.
- Gworek, B., 1992. Lead inactivation in soils by zeolites. *Plant and Soil*, 143: 71-74.
- Hale, B., Evans, L. & Lambert, R., 2012. Effects of cement or lime on Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Sb and Zn mobility in field-contaminated and aged soils. *Journal of Hazardous Materials*, 199: 119-127.
- Hammel, W., Debus, R. & Steubing, L., 2000. Mobility of antimony in soil and its availability to plants. *Chemosphere*, 41: 1791-1798.
- Hamon, R.E., McLaughlin, M.J. & Cozens, G., 2002. Mechanisms of attenuation of metal availability in in situ remediation treatments. *Environmental Science & Technology*, 36: 3991-3996.
- Haque, N., Peralta-Videa, J.R., Jones, G.L., Gill, T.E. & Gardea-Torresdey, J.L., 2008. Screening the phytoremediation potential of desert broom (*Baccharis sathroides* Gray) growing on mine tailings in Arizona, USA. *Environmental Pollution*, 153: 362-368

- Hartley, W., Edwards, R. & Lepp, N.W., 2004. Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide-amended contaminated soils as evaluated by short- and long-term leaching tests. *Environmental Pollution*, 131: 495-504.
- Hartley, W. & Lepp, N.W., 2008. Remediation of arsenic contaminated soils by iron-oxide application, evaluated in terms of plant productivity, arsenic and phytotoxic metal uptake. *Science of the Total Environment*, 390: 35-44.
- Hartley, W., Dickinson, N.M., Riby, P. & Lepp, N.W., 2009. Arsenic mobility in brownfield soils amended with green waste compost or biochar and planted with *Miscanthus*. *Environmental Pollution*, 157: 2654-2662.
- He, M., 2007. Distribution and phytoavailability of antimony at an antimony mining and smelting area, Hunan, China. *Environmental Geochemistry Health*, 29: 209-219.
- Henke, K.R. & Hutchison, A., 2009. Arsenic Chemistry, In: Henke, K.R. (Eds.), *Arsenic: environmental chemistry, health threats and waste treatment*. John Wiley & Sons, Chichester, U.K, 9-68.
- Hettiarachchi, G.M., Pierzynski, G.M. & Ransom, M.D., 2000. In situ stabilization of soil lead using phosphorus and manganese oxide. *Environmental Science & Technology*, 34: 4614-4619.
- Hettiarachchi, G.M. & Pierzynski, G.M., 2004. Soil lead bioavailability and in situ remediation of lead-contaminated soils: a review. *Environmental Progress*, 23: 78-93.
- Hiller, E., Lalinská, B., Chovan, M., Jurkovič, L., Klimko, T., Jankulár, M., Hovorič, R., Šottnik, P., Flaková, R., Ženišová, Z. & Ondrejková, I., 2012. Arsenic and antimony contamination of waters, stream sediments and soils in the vicinity of abandoned antimony mines in the Western Carpathians Slovakia. *Applied Geochemistry*, 27: 598-614.
- Huang, M., Zhou, S., Sun, B. & Zhao, Q., 2008. Heavy metals in wheat grain: assessment of potential health risk for inhabitants in Kunshan, China. *Science of the Total Environment*, 405: 54-61.
- Iskrenova-Tchoukova, E., Kalinichev, A.G. & Kirkpatrick, R.J., 2010. Metal cation complexation with natural organic matter in aqueous solutions: molecular dynamics simulations and potentials of mean force. *Langmuir*, 26: 15909-15919.
- Ilgen, A.G. & Trainor, T.P., 2012. Sb(III) and Sb(V) sorption onto Al-rich phases: Hydrous Al oxide and the clay minerals kaolinite KGa-1b and oxidized and reduced nontronite NAu-1. *Environmental Science & Technology*, 46: 843-851.
- Jackson, M.L., 1960. *Soil chemical analysis*. Second Ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, USA.
- Jain, A. & Loeppert, R.H., 2000. Effect of competing anions on the adsorption of arsenate and arsenite by ferrihydrite. *Journal of Environmental Quality*, 29: 1422-1430.
- Johansson, L., Xydas, C., Messios, N., Stoltz, E. & Greger, M., 2005. Growth and Cu accumulation by plants grown on Cu containing mine tailings in Cyprus. *Applied Geochemistry*, 20: 101-107.
- Johnson, C.A., Moench, H., Wersin, P., Kugler, P. & Wenger, C., 2005. Solubility of antimony and other elements in samples taken from shooting ranges. *Journal of Environmental Quality*, 34: 248-254.
- Jones, D.L. & Brassington, D.S., 1998. Sorption of organic acids in acid soils and its implications in the rhizosphere. *European Journal of Soil Science*, 49: 447-455.

- Jordan, R.N., Yonge, D.R. & Hathhorn, W.E., 1997. Enhanced mobility of Pb in the presence of dissolved natural organic matter. *Journal of Contaminant Hydrology*, 29: 59-80.
- Kabata-Pendias, A. & Pendias, H., 1992. Trace elements in soils and plants. CRC Press, Boca Raton, Florida.
- Kabata-Pendias, A., 2004. Soil-plant transfer of trace elements – an environmental issue. *Geoderma*, 122: 143-149.
- Kabata-Pendias, A. & Mukherjee, A. B., 2007. Trace elements from soil to human. Springer, New York.
- Kabata-Pendias, A., 2011. Trace elements in soils and plants. 4th Ed. Boca Raton, Florida.
- Karczewska, A., Bogda, A. & Krysiak, A., 2007. Chapter 16: Arsenic in soils in the areas of former mining and mineral processing in Lower Silesia, southwestern Poland. In: Bhattacharya, P., Mukherjee, A.B., Bundschuh, J., Zevenhoven, R. & Loeppert, R.H. (Eds), *Trace Metals and other Contaminants in the Environment*, Elsevier, 9: 411-440.
- Karlen, D.L., Andrews, S.S. & Doran, J.W., 2001. Soil Quality: Current concepts and applications. *Advances in Agronomy*, 74: 1-40.
- Kelepertsis, A.E., Andrulakis, I. & Reeves, R.D., 1985. *Rumex acetosella* L. and *Minuartia verna* (L.) Hiern as geobotanical and biogeochemical indicators for ore deposits in northern Greece. *Journal of Geochemical Exploration*, 23: 203-212.
- Keon, N.E., Swartz, C.H., Brabander, D.J., Harvey, C. & Hemond, H.F., 2001. Validation of an arsenic sequential extraction method for evaluating mobility in sediments. *Environmental Science & Technology*, 35: 2778-2784.
- Kidd, P.S., Becerra-Castro, C., García-Lestón, M. & Monterroso, C., 2007. Aplicación de plantas hiperacumuladoras de níquel en la fitoextracción natural: el género *Alyssum* L. *Ecosistemas*, 16: 26-43.
- Kilgour, D.W., Moseley, R.B., Barnett, M.O., Savage, K.S. & Jardine, P.M., 2008. Potential negative consequences of adding phosphorus-based fertilizers to immobilize lead in soil. *Journal of Environmental Quality*, 37: 1733-1740.
- King, D.J., Doronila, A.I., Feenstra, C., Baker, A.J.M. & Woodrow, I.E., 2008. Phytostabilisation of arsenical gold mine tailings using four Eucalyptus species: Growth, arsenic uptake and availability after five years. *Science of the Total Environment*, 406: 35-42.
- Kinniburgh, DG; Milne, CJ; Benedetti, MF; Pinheiro, JP; Filius, J; Koopal, LK & VanRiemsdijk, WH., 1996. Metal ion binding by humic acid: application of the NICA-Donnan model. *Environmental Science & Technology*, 30: 1687-1698.
- Klitzke, S. & Lang, F., 2009. Mobilization of soluble and dispersible lead, arsenic, and antimony in a polluted, organic-rich soil – effects of pH increase and counterion valency. *Journal of Environmental Quality*, 38: 933-939.
- Ko, I., Kim, J.Y. & Kim, K.W., 2004. Arsenic speciation and sorption kinetics in the As-hematite-humic acid system. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 234: 43-50.
- Krämer, U., 2005. Phytoremediation: novel approaches to clearing up polluted soils. *Current Opinion in Biotechnology*, 16: 133-141.
- Lalinská-Volíková, B., Majzlan, J., Klimko, T., Chovan, M., Kucerova, G., Michnova, J., Hovoríc, R., Gottlicher, J. & Steininger, R., 2012. Mineralogy of weathering products of Fe-As-Sb

- mine wastes and soils at several Sb deposits in Slovakia. *Canadian Mineralogist*, 50: 481-500.
- Lee, S.Z., Chang, L., Yang, H.H., Chen, C.M. & Liu, M.C., 1998. Adsorption characteristics of lead onto soils. *Journal of Hazardous Materials*, 63: 37-49.
- Lee, S.H., Kim, E.Y., Park, H., Yun, J. & Kim J.G., 2011. In situ stabilization of arsenic and metal-contaminated agricultural soil using industrial by-products. *Geoderma*, 161: 1-7.
- Lehoczky, E., Marth, P., Szabados, I. & Szomolanyi, A., 2000. The cadmium uptake by lettuce on contaminated soils as influenced by living. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 31: 2433-2438.
- Lei, M., Zhang, Y., Khan, S., Qin, P. & Liao, B., 2010. Pollution, fractionation, and mobility of Pb, Cd, Cu, and Zn in garden and paddy soils from a Pb/Zn mining area. *Environmental Monitoring and Assessment*, 168: 215-222.
- Leuz, A.K., Monch, H. & Johnson, C.A., 2006a. Sorption of Sb(III) and Sb(V) to goethite: influence on Sb(III) oxidation and mobilization. *Environmental Science & Technology*, 40: 7277-7282.
- Leuz, A.K., Hug, S.J., Wehrli, B. & Johnson, C.A., 2006b. Iron-mediated oxidation of antimony (III) by oxygen and hydrogen peroxide compared to arsenic (III) oxidation. *Environmental Science & Technology*, 40: 2565-2571.
- Ley 10/1998, de 21 de abril sobre residuos. *Boletín Oficial del Estado*. Miércoles 22 de abril de 1998, 96: 13372-13384. España.
- Ley 22/2011, de 28 de julio sobre residuos y suelos contaminados. *Boletín Oficial del Estado*. Viernes 29 de julio de 2011, 181: 85650-85705. España.
- Li, Y.M., Chaney, R.L., Siebielic, G. & Kerschner, B.A., 2000. Response of four turfgrass cultivars to limestone and biosolids-compost amendment of a zinc and cadmium contaminated soil at Palmerton, Pennsylvania. *Journal of Environmental Quality*, 29: 1440-1447.
- Lin, Z. & Puls, R.W., 2000. Adsorption, desorption and oxidation of arsenic affected by clay minerals and aging process. *Environmental Geology*, 39: 753-759.
- Lin, Z.X. & Puls, R.W., 2003. Potential indicators for the assessment of arsenic natural attenuation in the subsurface. *Advances in Environmental Research*, 7: 825-834.
- Lin, D.H., Tian, X.L., Li, T.T., Zhang, Z.Y., He, X. & Xing, B.S., 2012. Surface-bound humic acid increased Pb²⁺ sorption on carbon nanotubes. *Environmental Pollution*, 167: 138-147
- Liu, A.G. & González, R.D., 2000. Modeling adsorption of copper(II), cadmium(II) and lead(II) on purified humic acid. *Langmuir*, 16: 3902-3909.
- Liu, H., Probst, A. & Liao, B., 2005. Metal contamination of soils and crops affected by the Chenzhou lead/zinc mine spill (Hunan, China). *Science of the Total Environment*, 339: 153-166.
- Liu, X., Gao, Y., Khan, S., Duan, G., Chen, A.K., Ling, L., Zhao, L., Liu, Z.G. & Wu, X.C., 2008. Accumulation of Pb, Cu, and Zn in native plants growing on contaminated sites and their potential accumulation capacity in Heqing, Yunnan. *Journal of Environmental Sciences-China*, 20: 1469-1474.
- Liu, C.P., Luo, C.L., Gao, Y., Li, F.B., Lin, L.W. & Wu, C.A., 2010. Arsenic contamination and potential health risk implications at an abandoned tungsten mine, southern China. *Environmental Pollution*, 158: 820-826.

- Lombi, E., Zhao, F.-J., Zhang, G., Sun, B., Fitz, W., Zhang, H. & McGrath, S.P., 2002. In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: chemical assessment. *Environmental Pollution*, 118: 435-443.
- Lombi, E., Hamon, R.E., Wieshammer, G., McLaughlin, M.J. & McGrath, S.P., 2004. Assessment of the use of industrial by-products to remediate a copper- and arsenic-contaminated soil. *Journal of Environmental Quality*, 33: 902-910.
- López Julián, P.L. & Mandado Collado, J.M., 2002. Extracciones químicas secuenciales de metales pesados. Aplicaciones en ciencias geológicas. *Estudios Geológicos*, 58: 133-144.
- Lottermoser, B.G., Glass, H.J. & Page, C.N., 2011. Sustainable natural remediation of abandoned tailings by metal-excluding heather (*Calluna vulgaris*) and gorse (*Ulex europaeus*), Carnon Valley, Cornwall, UK. *Ecological Engineering*, 37: 1249-1253.
- Ma, Q.Y., Traina, S.J., Logan, T.J. & Ryan, J.A., 1993. In situ lead immobilization by apatite. *Environmental Science & Technology*, 27: 1803-1810.
- Ma, L.Q., Komar, K.M., Zhang, T.C., Cai, W.H. & Kennelly, E.D., 2001. A fern that hyperaccumulates arsenic: A hardy, versatile, fast-growing plant helps to remove arsenic from contaminated soils. *Nature* 409 (6820): 579.
- MacNicol, R.D. & Beckett, P.H.T., 1985. Critical tissue concentrations of potentially toxic elements. *Plant Soil*, 85: 107-129.
- Maiz, I., Arambarri, I., García, R. & Millán, E., 2000. Evaluation of heavy metal availability in polluted soils by two sequential extraction procedures using factor analysis. *Environmental Pollution*, 110: 3-9.
- Malandrino, M., Abollino, O., Buoso, S., Giacomino, A., La Gioia, C. & Mantasti, E., 2011. Accumulation of heavy metals from contaminated soil to plants and evaluation of soil remediation by vermiculite. *Chemosphere*, 82: 169-178.
- Manceau, A., Boisser, M.C., Sarret, G., Aceman, R.L., Mench, M., Cambier, P. & Prost, R., 1996. Direct determination of lead speciation in contaminated soils by EXAFS spectroscopy. *Environmental Science & Technology*, 30: 1540-1552.
- Mandal, B.K. & Suzuki, K.T., 2002. Arsenic round the World: a review. *Talanta*, 58: 201-235.
- Manning, B.A. & Goldberg, S., 1996a. Modeling arsenate competitive adsorption on kaolinite, montmorillonite and illite. *Clays and Clay Minerals*, 44: 609-623.
- Manning, B.A. & Goldberg, S., 1996b. Modeling competitive adsorption of arsenate with phosphate and molybdate on oxide minerals. *Soil Science Society of America Journal*, 60: 121-131.
- Manning, B.A., Fendorf, S.E., Bostick, B. & Suárez, S.L., 2002. Arsenic(III) oxidation and arsenic(V) adsorption reactions on synthetic birnessite. *Environmental Science & Technology*, 36: 976-981.
- Marques, A.P.G.C., Moreira, H., Rangel, A.O.S.S. & Castro, P.M.L., 2009. Arsenic, lead and nickel accumulation in *Rubus ulmifolius* growing in contaminated soil in Portugal. *Journal of Hazardous Materials*, 165: 174-179.
- Mathe-Gaspar, G., Sipter, E., Szili-Kovacs, T., Takacs, T., Mathe, P. & Anton, A., 2009. Environmental impact of soil pollution with toxic elements from the lead and zinc mine at Gyöngyösoroszi (Hungary). *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 40: 294-302.

- Matocha, C.J., Elzinga, E.J. & Sparks, D.L., 2001. Reactivity of Pb(II) at the Mn(III, IV) (oxyhydr)oxides-water interface. *Environmental Science & Technology*, 35: 2967-2972.
- Matschullat, J., 2000. Arsenic in the geosphere – a review. *Science of the Total Environment*, 249: 297-312.
- Matschullat, J., Birmann, K., Borba, R.P., Ciminelli, V., Deschamps, E.M., Figueiredo, B.R., Gabrio, T., Haßler, S., Hilscher, A., Junghänel, I., de Oliveira, N., Raßbach, K., Schmidt, H., Schwenk, M., de Oliveira Vilhena, M.J. & Weidner, U., 2007. Long-term environmental impact of arsenic-dispersion in Minas Gerais, Brazil. In: Bhattacharya, P., Mukherjee, A.B., Bundschuh, J., Zevenhoven, R. & Loeppert, R.H. (Eds), *Metals and other Contaminants in the Environment, Volume 9, Arsenic in Soil and Groundwater Environment: biochemical interactions, health effects and remediation*. Amsterdam, 365-382.
- Mbila, M.O. & Thompson, M.L., 2004. Plant-Available Zinc and Lead in Mine Spoils and Soils at the Mines of Spain, Iowa. *Journal of Environmental Quality*, 33: 553-558.
- McBride, M.B., 1989. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. *Advances in Soil Science*, 10: 1-56.
- McBride, M.B., 1994. *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York.
- McBride, M.B. & Martínez, C.E., 2000. Cooper phytotoxicity in a contaminated soil: Remediation test with adsorptive materials. *Environmental Science & Technology*, 34: 4386-4391.
- McKeague, J.A. & Day, J.H., 1966. Dithionite- and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. *Canadian Journal of Soil Science*, 46: 13-22.
- McKenzie, R.M., 1980. The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. *Australian Journal of Soil Research*, 18: 61-73.
- Meharg, A.A., Cumbes, Q.J. & Macnair, M.R., 1993. Pre-adaptation of Yorkshire fog, *Holcus lanatus* L. (Poaceae) to arsenate tolerance. *Evolution*, 47: 313-316.
- Mench, M., Vangronsveld, J., Didier, V. & Clijsters, H., 1994. Evaluation of metal mobility, plant availability and immobilization by chemical agents in a limed-silty soil. *Environmental Pollution*, 86: 279-286.
- Mench, M., Vangronsveld, J., Beckx, C. & Ruttens, A., 2006. Progress in assisted natural remediation of an arsenic contaminated agricultural soil. *Environmental Pollution*, 144: 51-61.
- Méndez, M.O., Glenn, E.R., & Maier, R.M., 2007. Phytostabilization potential of qualibush for mine tailings: Growth, metal accumulation, and microbial community changes. *Journal of Environmental Quality*, 36: 245-253.
- Mendez, M.O. & Maier, R.M., 2008. Review: Phytostabilization of mine tailings in arid and semiarid environments – An emerging remediation technology. *Environmental Health Perspectives*, 116: 278-283.
- Mihaljevič, M., Pořavič, M., Ettler, V. & Šebek, O., 2003. A comparison of sequential extraction techniques for determining arsenic fractionation in synthetic mineral mixtures. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 377: 723-729.
- Mirsal, I.A., 2008. *Soil pollution: origin, monitoring and remediation*. Springer, Berlin Heidelberg.
- Mitsunobu, S., Harada, T., Hoshino, K. & Takahashi, Y., 2005. X-ray absorption study on the dominance of Sb(V) as secondary antimony species in soil. *Chemistry Letters*, 34: 1656-1657.

- Mitsunobu, S., Harada, T. & Takahashi, Y., 2006. Comparison of antimony behaviour with that of arsenic under various soil redox conditions. *Environmental Science & Technology*, 40: 7270-7276.
- Mitsunobu, S., Takahashi, Y., Terada, Y. & Sakata, M., 2010. Antimony (V) incorporation into synthetic ferrihydrite, goethite, and natural iron oxyhydroxides. *Environmental Science & Technology*, 44: 3712-3718.
- Moreno-Jiménez, E., Peñalosa, J.M., Esteban, E. & Bernal, M.P., 2009. Feasibility of arsenic phytostabilisation using Mediterranean shrubs. Impact of root mineralisation on its availability in soils. *Journal of Environmental Monitoring*, 11: 1375-1380.
- Moreno-Jiménez, E., Manzano, R., Esteban, E. & Peñalosa, J., 2010. The fate of arsenic in soils adjacent to an old mine site (Bustarviejo, Spain): mobility and transfer to native flora. *Journal of Soils and Sediments*, 10: 301-312.
- Munksgaard, N.C. & Lottermoser, B.G., 2010. Effects of wood bark and fertilizer amendment on trace element mobility in mine soils, Broken Hill, Australia: Implications for mined land reclamation. *Journal of Environmental Quality*, 39: 2054-2062.
- Murciego, A.M., Sánchez, A.G., González, M.A.R., Gil, E.P., Gordillo, C.T., Fernández, J.C. & Triguero, T.B., 2007. Antimony distribution and mobility in topsoils and plants (*Cytisus striatus*, *Cistus ladanifer* and *Dittrichia viscosa*) from polluted Sb-mining areas in Extremadura (Spain). *Environmental Pollution* 145: 15-21.
- Murciego, A., Álvarez-Ayuso, E., Pellitero, E., Rodríguez, M^aA., García-Sánchez, A., Tamayo, A., Rubio, J., Rubio, F. & Rubin, J., 2011. Study of arsenopyrite weathering products in mine wastes from abandoned tungsten and tin exploitations. *Journal of Hazardous Materials*, 186: 590-601.
- Narwal, R.P. & Singh, B.R., 1998. Effect of organic materials on partitioning, extractability and plant uptake of metals in an alum shale soil. *Water Air and Soil Pollution*, 103: 405-421.
- Nesbitt, H.W., Canning, G.W. & Bancroft, G.M., 1998. XPS study of reductive dissolution of 7Å-birnessite by H₃AsO₃, with constraints on reaction mechanism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62: 2097-2110.
- Nordberg, G., 1998. Metales: Propiedades químicas y toxicidad. In: Stellman, J.M., 1998. *Enciclopedia de Salud y Seguridad en el Trabajo*, 4^a Ed, Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales, Madrid.
- Nordstrom, D.K. & Archer, D.G., 2003. Arsenic thermodynamic data and environmental geochemistry, In: Welch, A.H. & Stollenwerk, G. (Eds.), *Arsenic in Ground Water*, Kluwer Academic Publishers, 1-26.
- Nóvoa-Muñoz, J.C., Queijeiro, J.M.G., Blanco-Ward, D., Álvarez-Olleros, C., García-Rodeja, E. & Martínez-Cortizas, A., 2007. Arsenic fractionation in agricultural acid soils from NW Spain using a sequential extraction procedure. *Science of the Total Environment*, 378: 18-22.
- Novotny, V., 1995. Diffuse sources of pollution by toxic metals and impact on receiving waters. In: Salomons, W., Förstner, U. & Mader, P. (Eds), *Heavy Metals: problems and solutions*. Springer-Verlag, Berlin, 33-52.
- Nwachukwu, O.I. & Pulford, I.D., 2009. Soil metal immobilization and ryegrass uptake of lead, copper and zinc as affected by application of organic materials as soil amendments in a short-term greenhouse trial. *Soil Use and Management*, 25: 159-167.

- Okkenhaug, G., Zhu, Y-G., Luo, L., Lei, M., Li, X. & Mulder, J., 2011. Distribution, speciation and availability of antimony (Sb) in soils and terrestrial plants from an active Sb mining area. *Environmental Pollution*, 159: 2427-2434.
- Olsen, SR., Watanabe, FS., Cosper, HR., Larson, WE. & Nelson, LB., 1954. Residual phosphorus availability in long-time rotations on calcareous soils. *Soil Science*, 78: 141-151.
- Ongley, L.K., Sherman, L., Armienta, A., Concilio, A. & Salinas, C.F., 2007. Arsenic in the soils of Zimapán, Mexico. *Environmental Pollution*, 145: 793-799.
- O'Reilly, S.E. & Hochella, Jr.M.F., 2003. Lead sorption efficiencies of natural and synthetic Mn and Fe-oxides. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 67:4471-4487.
- Oscarson, D.W., Huang, P.M. & Liaw, W.K., 1980. The oxidation of arsenite by aquatic sediments. *Journal of Environmental Quality*, 9: 700-703.
- Padmavathiamma, P.K. & Li, L.Y., 2010. Phytoavailability and fractionation of lead and manganese in a contaminate soil after application of three amendments. *Bioresource Technology*, 101: 5667-5676.
- Paliouris, G. & Hutchinson, T.C., 1991. Arsenic, cobalt and nickel tolerances in 2 populations of *Silene vulgaris* (Moench) Garcke from Ontario, Canada. *New Phytologist*, 117: 449-459.
- Patra, M., Bhowmik, N., Bandopadhyay, B. & Sharma, A., 2004. Comparison of mercury, lead and arsenic with respect to genotoxic effects on plant systems and the development of genetic tolerance. *Environmental and Experimental Botany*, 52: 199-223.
- Pérez-de-Mora, A., Madejón, E., Burgos, P. & Cabrera, F., 2006. Trace element availability and plant growth in a mine-spill contaminated soil under assisted natural remediation I. *Soils. Science of the Total Environment*, 363: 28-37.
- Pérez-Sirvent, C., Martínez-Sánchez, M.J., Martínez-López, S., & Hernández-Córdoba, M., 2011. Antimony distribution in soils and plants near and abandoned mining site. *Microchemical Journal*, 97: 52-56.
- Pfeifer, H.R., Häussermann, A., Lavanchy, J.C. & Halter, W., 2007. Distribution and behavior of arsenic in soils and waters in the vicinity of the former gold-arsenic mine of Salanfe, Western Switzerland. *Journal of Geochemical Exploration*, 93: 121-134.
- Pichtel, J., Kuroiwa, K. & Sawyerr, H.T., 2000. Distribution of Pb, Cd, and Ba in soils and plants of two contaminated sites. *Environmental Pollution*, 110: 171-178.
- Pierce, M.L. & Moore, C.B., 1982. Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. *Water Research*, 16: 1247-1253.
- Pilarski, J., Waller, P. & Pickering, W., 1995. Sorption of antimony species by humic acid. *Water Air and Soil Pollution*, 84: 51-59.
- Plaza, C., Senesi, N., Polo, A. & Brunetti, G., 2005. Acid-base properties of humic and fluvic acids formed during composting. *Environmental Science & Technology*, 39: 7141-7146.
- Pratas, J., Prasad, M.N.V., Freitas, H. & Conde, L., 2005. Plants growing in abandoned mines of Portugal are useful for biogeochemical exploration of arsenic, antimony, tungsten and mine reclamation. *Journal of Geochemical Exploration*, 85: 99-107.
- Querol, X., Alastuey, A., Moreno, N., Álvarez-Ayuso, E., García-Sánchez, A., Cama, J., Ayora, C. & Simon, M., 2006. Immobilization of heavy metals in polluted soils by the addition of zeolitic material synthesized from coal fly ash. *Chemosphere*, 62: 171-180.

- Rakshit, S., Sarkar, D., Punamiya, P. & Datta, R., 2011. Antimony sorption at gibbsite-water interface. *Chemosphere*, 84: 480-483.
- Rauret, G., López-Sánchez, J.F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A. & Quevauviller, P., 1999. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to certification of new sediment and soil reference materials. *Journal of Environmental Monitoring*, 1: 57-61.
- Rauret, G., López-Sánchez, J.-F., Sauquillo, A., Barahona, E., Lachica, M., Ure, A.M., Davidson, C.M., Gómez, A., Lück, D., Bacon, J., Yli-Halla, M., Muntau, H. & Quevauviller, P., 2000. Application of a modified BCR sequential extraction (three-step) procedure for the determination of extractable trace metal contents in a sewage sludge amended soil reference material (CRM 483), complemented by a three-year stability study of acetic acid and EDTA extractable metal content. *Journal of Environmental Monitoring*, 2: 228-233.
- Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. *Boletín Oficial del Estado*, 21 febrero 2003, 45: 7228-7245. España.
- Real Decreto 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados. *Boletín Oficial del Estado*, 18 de enero de 2005, 15: 1833-1843. España.
- Real Decreto 975/2009, de 12 de junio, sobre gestión de los residuos de las industrias extractivas y de protección rehabilitación del espacio afectado por actividades mineras. *Boletín Oficial del Estado*, 13 de junio de 2009, 143: 49948-49993. España.
- Reaves, G.A. & Berrow, M.L., 1984. Total lead concentrations in Scottish soils. *Geoderma*, 32: 1-8.
- Reddy, K. R., D'Angelo, E. M. & Harris, W. G., 2000. Biogeochemistry of wetlands. In: Sumner, M.E. (Ed.), "Handbook of Soil Science", pp. G89-G119. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Redman, A.D., Macalady, D.L. & Ahmann, D., 2002. Natural organic matter affects arsenic speciation and sorption onto hematite. *Environmental Science & Technology*, 36: 2889-2896.
- Reeves, R.D. & Brooks. R.R., 1983. Hyperaccumulation of lead and zinc by two metallophytes from mining areas of Central Europe. *Environmental Pollution Series A- Ecological and Biological*, 31: 277-285.
- Reglamento (CE) Nº 1881/2006 de la Comisión de 19 de diciembre de 2006, por el que se fija el contenido máximo de determinados contaminantes en los productos alimenticios. *Diario Oficial de la Unión Europea*, L 364: 5-24.
- Roper, A.J., Williams, P.A. & Filella, M., 2012. Secondary antimony minerals: Phases that control the dispersion of antimony in the supergene zone. *Chemie der erde-Geochemistry*, 72: 9-14.
- Rosario, K., Iverson, S.L., Henderson, D.A., Chartrand, S., McKeon, C., Glenn, E.P., & Maier, R.M., 2007. Bacterial community changes during plant establishment at the San Pedro River mine tailings site. *Journal of Environmental Quality*, 36: 1249-1259.
- Ross, S.M., 1994. *Toxic Metals in Soil-Plant Systems*. Wiley, England.
- Sainio, E.L., Jolanki, R., Hakala, E. & Kanerva, L., 2000. Metals and arsenic in eye shadows. *Contact Dermatitis*, 42: 5-10.

- Sauvé, S., McBride, M. & Hendershot, W., 1998. Soil solution speciation of lead(II): Effects of organic matter and pH. *Soil Science Society of America Journal*, 62: 618-621.
- Scheinost, A.C., Abend, S., Pandya, K.I. & Sparks, D.L., 2001. Kinetic control on Cu and Pb sorption by ferrihydrite. *Environmental Science & Technology*, 35: 1090-1096.
- Scheinost, A.C., Rossberg, A., Vantelon, D., Xifra, I., Kretzschmar, R., Leuz, A.K., Funke, H. & Jonson, C.A., 2006. Quantitative antimony speciation in shooting-range soils by EXAFS spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70: 3299-3312.
- Seoáñez Calvo, M., 1999. *Contaminación del Suelo: Estudios, tratamiento y gestión*. Ediciones Mundi-Prensa, Madrid.
- Sh, T., Liu, C.Q. & Wang, L.H., 2012. Antimony coordination to humic acid: Nuclear magnetic resonance and X-ray absorption fine structure spectroscopy study. *Microchemical Journal*, 103: 68-73.
- Sharma, P. & Dubey, R.S., 2005. Lead toxicity in plants. *Brazilian Journal of Plant Physiology*, 17: 35-52.
- Shen, Z.G., Li, X.D., Wang, C.C., Chen, H.M. & Chua, H., 2002. Lead phytoextraction from contaminated soil with high-biomass plant species. *Journal of Environmental Quality*, 31: 1893-1900.
- Shotyk, W., Krachler, M. & Chen, B., 2005. Antimony: global environmental contaminant. *Journal of Environmental Monitoring*, 7: 1135-1136.
- Shtangeeva, I., Bali, R. & Harris, A., 2011. Bioavailability and toxicity of antimony. *Journal of Geochemical Exploration*, 110: 40-45.
- Shuman, L.M., 1998. Effect of organic waste amendments on cadmium and lead fractions of two soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 29: 2939-2952.
- Shuman, L.M., Dudka, S. & Das, K., 2002. Cadmium forms and plant availability in compost-amended soil. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 33: 737-748.
- SIEMCALSA, 1997. *Mapa Geológico y Minero de Castilla y León*. Escala 1:400.000. Junta de Castilla y León.
- SIEMCALSA, 2007. *La Minería en Castilla y León*. Junta de Castilla y León, Consejería de Economía y Empleo.
- Sims, J.R. & Bingham, F.T., 1968. Retention of boron by layer silicates, sesquioxides, and soil materials: II. Sesquioxides. *Soil Science Society of America Proceedings*, 32: 364-369.
- Smedley, P.L. & Kinniburgh, D.G., 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry* 17: 517-568.
- Smith, E., Naidu, R. & Alston, A.M., 1998. Arsenic in the soil environment: A review. *Advances in Agronomy*, 64: 149-195.
- Smith, E., Naidu, R. & Alston, A.M., 2002. Chemistry of inorganic arsenic in soils: II. Effect of phosphorus, sodium, and calcium on arsenic sorption. *Journal of Environmental Quality*, 31: 557-563.
- Sposito, G., 1986. Distinguishing adsorption from surface precipitation. *ACS Symposium Series*, 323: 217-228.
- Spuller, C., Weigand, H. & Marb, C., 2007. Trace metal stabilisation in a shooting range soil: Mobility and phytotoxicity. *Journal of Hazardous Materials*, 141: 378-387.

- Steely, S., Amarasiriwardena, D. & Xing, B., 2007. An investigation of inorganic antimony species and antimony associated with soil humic acid molar mass fractions in contaminated soils. *Environmental Pollution*, 148: 590-598.
- Stevenson, F.J., 1994. *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*. 2^a Ed. John Wiley and Cop., New York.
- Strawn, D.G. & Sparks, D.L., 1999. The use of XAFS to distinguish between inner- and outer-sphere lead adsorption complexes on montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 216: 257-269.
- Sundar, S. & Chakravarty, J., 2010. Antimony toxicity. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 7: 4267-4277.
- Sutherland, R.A., Tack, F.M.G., Tolosa, C.A. & Verloo, M.G., 2000. Operationally defined metal fractions in road deposited sediment, Honolulu, Hawai. *Journal of Environmental Quality*, 29: 1431-1439.
- Taggart, M.A., Carlisle, M., Pain, D.J., Williams, R., Osborn, D., Joyson, A. & Meharg, A.A., 2004. The distribution of arsenic in soils affected by the Aznalcóllar mine spill, SW Spain. *Science of the Total Environment*, 323: 137-152.
- Takeno, N., 2005. Atlas of Eh-pH diagrams. Intercomparison of thermodynamic database. Geological Survey of Japan Open File Report, 419. Publication Online.
- Tamura, H., Honda, M., Sato, T. & Kamachi, H., 2005. Pb hyperaccumulation and tolerance in common buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench). *Journal of Plant Research*, 118: 355-359.
- Tan, K.H., 1996. *Soil sampling, preparation, and analysis*. Marcel Dekker. New York.
- Tanhan, P., Kruatrachue, M., Pokethitiyook, P. & Chaiyarat, R., 2007. Uptake and accumulation of cadmium, lead and zinc by Siam weed [*Chromolaena odorata* (L.) King & Robinson]. *Chemosphere*, 68: 323-329.
- Telford, K., Maher, W., Krikowa, F., Foster, S., Ellwood, M.J., Ashley, P.M., Lockwood, P.V. & Wilson, S.C., 2009. Bioaccumulation of antimony and arsenic in a highly contaminated stream adjacent to the Hillgrove Mine, NSW, Australia. *Environmental Chemistry*, 6: 133-143.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C. & Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51: 844-850.
- Thanabalasingam, P. & Pickering, W.F., 1986. Arsenic sorption by humic acids. *Environmental Pollution Series B-Chemical and Physical*, 12: 233-246.
- Thanabalasingam, P. & Pickering, W.F., 1990. Specific sorption of antimony (III) by the hydrous oxides of Mn, Fe, and Al. *Water Air and Soil Pollution*, 49: 175-185.
- Tighe, M., Lockwood, P. & Wilson, S., 2005. Adsorption of antimony (V) by floodplain soils, amorphous iron (III) hydroxide and humic acid. *Journal of Environmental Monitoring*, 7: 1177-1185.
- Tripathi, R.D., Srivastava, S., Mishra, S., Singh, N., Tuli, R., Gupta, D.K. & Maathuis, F.J.M., 2007. Arsenic hazards: strategies for tolerance and remediation by plants. *Trends in Biotechnology*, 25:158-165.
- Tschan, M., Robinson, B.H. & Schulin, R., 2009. Antimony in the soil - Plant system - A review. *Environmental Chemistry*, 6: 106-115.

- Vamerali, T., Bandiera, M., Coletto, L., Zanetti, F., Dickinson, N.M. & Mosca, G., 2009. Phytoremediation trials on metal- and arsenic-contaminated pyrite wastes (Torviscosa, Italy). *Environmental Pollution*, 157: 887-894.
- Vangronsveld, J. & Cunningham, S.D., 1998. Metal-Contaminated Soils. In *Situ inactivation and Phytoremediation*, Springer, Georgetown.
- Vangronsveld, J., Van Assche, F. & Clijsters, H., 1995. Reclamation of a bare industrial area contaminated by non-ferrous metals: in situ metal immobilization and revegetation. *Environmental Pollution*, 87: 51-59.
- Van Vleek, B., Amarasiriwardena, D. & Xing, B.S., 2011. Investigation of distribution of soil antimony using sequential extraction and antimony complexed to soil-derived humic acids molar mass fractions extracted from various depths in a shooting range soil. *Microchemical Journal*, 97: 68-73.
- Vermeer, A.W.P., Van Riemsdijk, W.H. & Koopal, L.K., 1998. Adsorption of humic acid to mineral particles. 1. Specific and electrostatic interactions. *Langmuir*, 14: 2810-2819.
- Voegelin, A. & Hug, S.L., 2003. Catalyzed oxidation of arsenic(III) by hydrogen peroxide on the surface of ferrihydrite: an in situ ATR-FTIR study. *Environmental Science & Technology*, 37: 972-978.
- Vogel-Mikuš, K., Drobne, D. & Regvar, M., 2005. Zn, Cd and Pb accumulation and arbuscular mycorrhizal colonisation of pennycress *Thlaspi praecox* Wulf. (Brassicaceae) from the vicinity of a lead mine and smelter in Slovenia. *Environmental Pollution*, 133: 233-242.
- Walkley, A., 1947. A critical examination of a rapid method for determining organic carbon in soils – effect of variations in digestion conditions and of inorganic soil constituents. *Soil Science*, 63: 251-264.
- Wang, J., Zhao, F.J., Meharg, A.A., Raab, A., Feldmann, J. & McGRath, S.P., 2002. Mechanisms of arsenic hyperaccumulation in *Pteris vittata*. Uptake kinetics, interactions with phosphate, and arsenic speciation. *Plant Physiology*, 130: 1552-1561.
- Wang, S. & Mulligan, C.N., 2006a. Review – Natural attenuation processes for remediation of arsenic contaminated soil and groundwater. *Journal of Hazardous Materials*, B138: 459-470.
- Wang, S. & Mulligan, C.N., 2006b. Effect of natural organic matter on arsenic release from soils and sediments into groundwater. *Environmental Geochemistry and Health*, 28: 197-214.
- Wang, S.L. & Mulligan, C.N., 2008. Speciation and surface structure of inorganic arsenic in solid phases: A review. *Environment International*, 34: 867-879.
- Wang, X., He, M., Lin, C., Gao, Y. & Zheng, L., 2012. Antimony(III) oxidation and antimony(V) adsorption reactions on synthetic manganite. *Chemie der Erde*, 72 (S4): 41-47.
- Wedepohl, K.H., 1995. The composition of the continental-crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59: 1217-1232.
- Wenzel, W.W., Kirchbaumer, N., Prohaska, T., Stingeder, G., Lombi, E. & Adriano, D.C., 2001. Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta*, 436: 309-323.
- WHO, 2011. *Guidelines for Drinking-Water Quality*, 4th ed. World Health Organization, Geneva.
- Wilkie, J.A. & Hering, J.G., 1996. Adsorption of arsenic onto hydrous ferric oxide: Effects of adsorbate/adsorbent ratios and co-occurring solutes. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 107: 97-110.

- Wilson, N.J., Craw, D. & Hunter, K., 2004. Antimony distribution and environmental mobility at an historic antimony smelter site, New Zealand. *Environmental Pollution*, 129: 257-266.
- Wilson, S.C., Lockwood, P.V., Ashley, P.M. & Tighe, M., 2010. The chemistry and behaviour of antimony in the soil environment with comparisons to arsenic: A critical review. *Environmental Pollution*, 158: 1169-1181.
- Wu, F.C., West, L.J. & Stewart, D.I., 2002. Effect of humic substances on Cu(II) solubility in kaolin-sand soil. *Journal of Hazardous Materials*, 94: 223-238.
- Xi, J.H., He, M.C. & Lin, C.Y., 2010. Adsorption of antimony (V) on kaolinite as a function of pH, ionic strength and humic acid. *Environmental Earth Sciences*, 60: 715-722.
- Xi, J.H., He, M.C. & Lin, C.Y., 2011. Adsorption of antimony (III) and antimony (V) on bentonite: kinetics, thermodynamics and anion competition. *Microchemical Journal*, 97: 85-91.
- Xu, H., Allard, B. & Grimvall, A., 1988. Influence of pH and organic-substance on the adsorption of As(V) on geologic materials. *Water Air and Soil Pollution*, 40: 293-305.
- Yoon, J., Cao, X., Zhou, Q. & Ma, L.Q., 2006. Accumulation of Pb, Cu, and Zn in native plants growing on a contaminated Florida site. *Science of the Total Environment*, 368: 456-464.
- Zhang, H. & Selim, H.M., 2008. Reaction and transport of arsenic in soils: Equilibrium and kinetic modelling. *Advances in Agronomy*, 98: 45-115.
- Zhao, F.J., Ma, J.F., Meharg, A.A. & McGrath, S.P., 2009. Arsenic uptake and metabolism in plants. *New Phytologist*, 181:777-794.
- Zhao, F.J., Stroud, J.L., Eagling, T., Dunham, S.J., McGrath, S.P. & Shewry, P.R., 2010. Accumulation, distribution, and speciation of arsenic in wheat grain. *Environmental Science & Technology*, 44: 5464-5468.
- Zhou, Y.F., Haynes, R.J. & Naidu, R., 2012. Use of inorganic and organic wastes for in situ immobilisation of Pb and Zn in a contaminated alkaline soil. *Environmental Science and Pollution Research*, 19: 1260-1270.
- Zhu, Y.G., Chen, S.B. & Yang, J.C., 2004. Effects of soil amendments on lead uptake by two vegetable crops from a lead-contaminated soil from Anhui, China. *Environment International*, 30: 351-356.

7. ANEXO A: Difractogramas

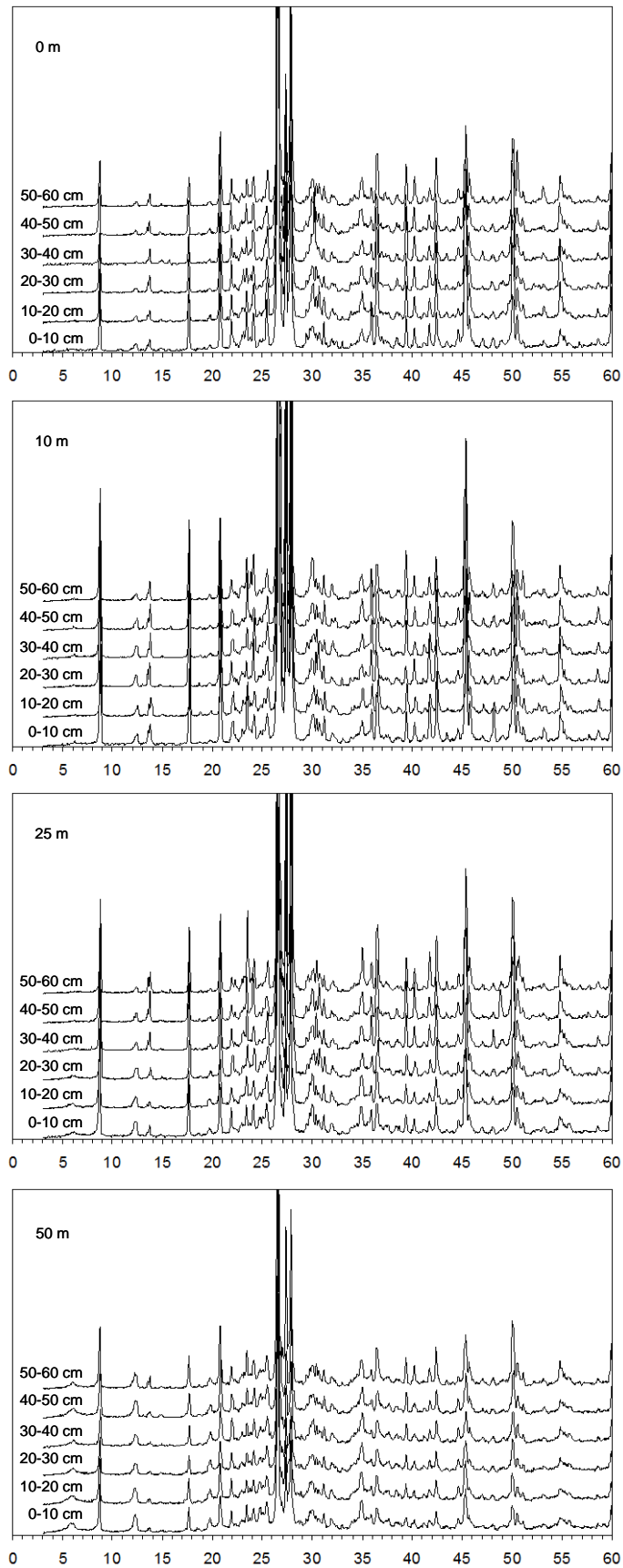


Figura A.1. Difractogramas de los suelos de la zona B-1 del área minera de Barruecopardo.

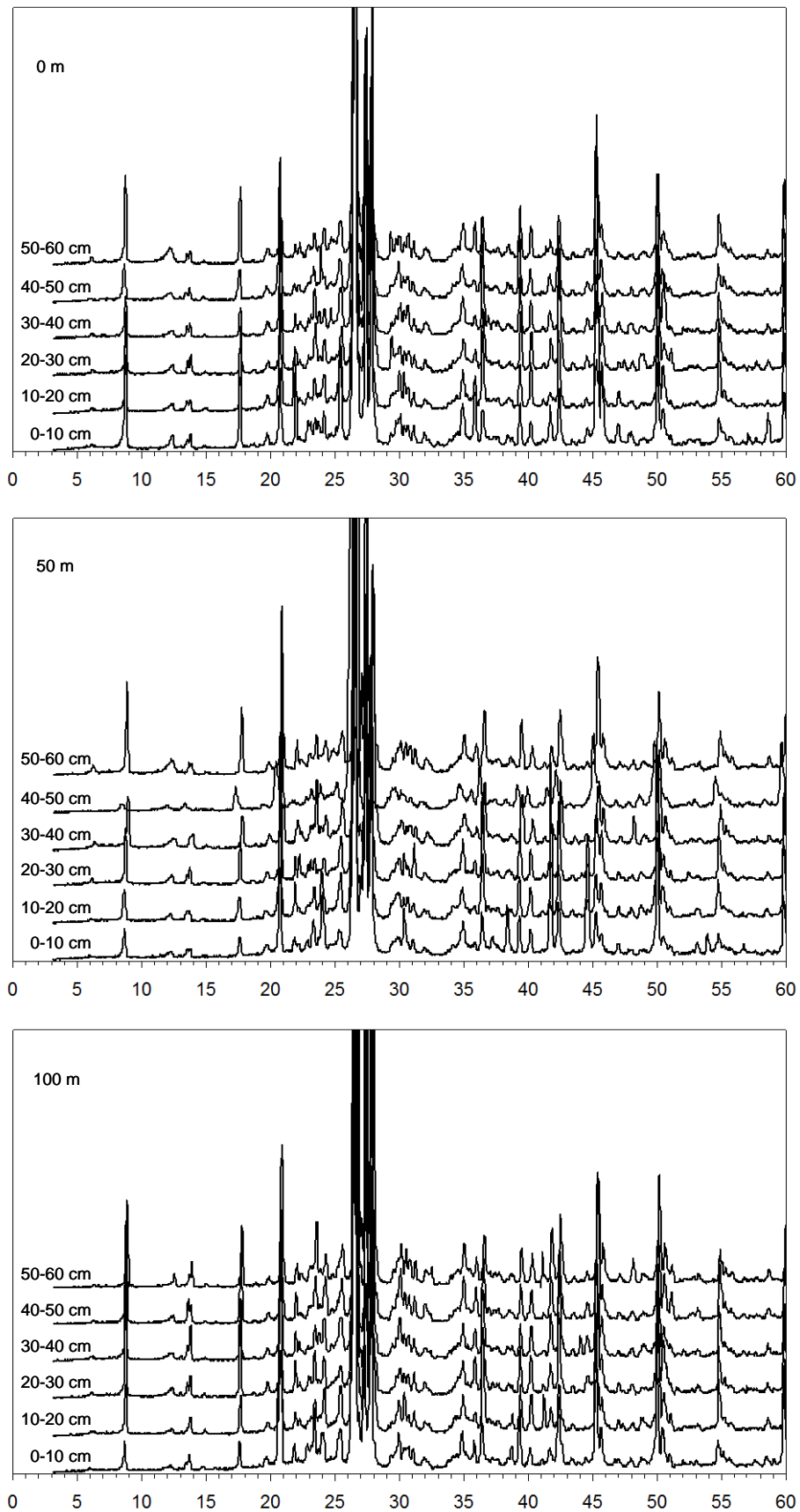


Figura A.2. Difractogramas de los suelos de la zona B-2 del área minera de Barruecopardo.

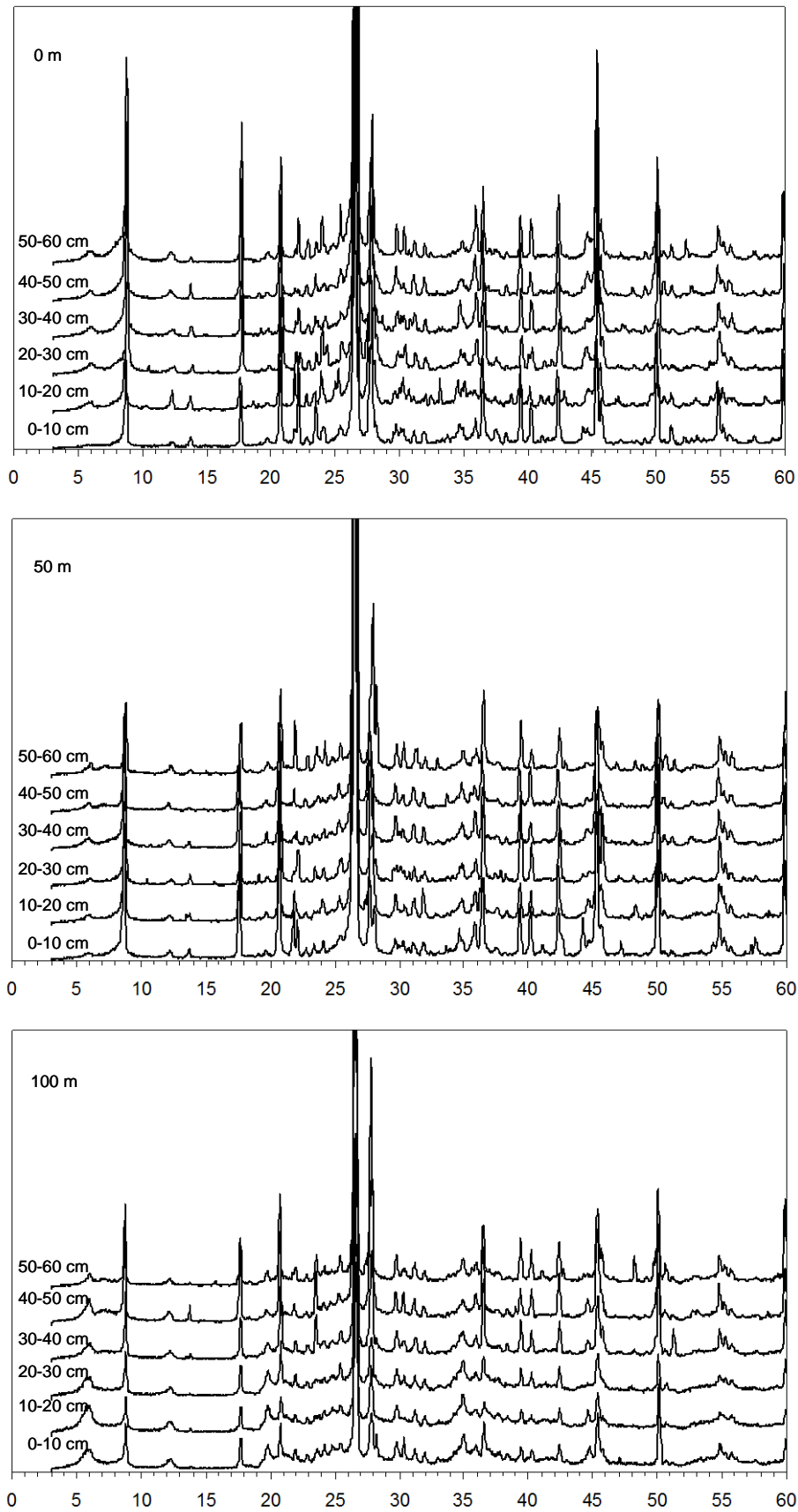


Figura A.3. Difractogramas de los suelos del área minera de Terrubias.

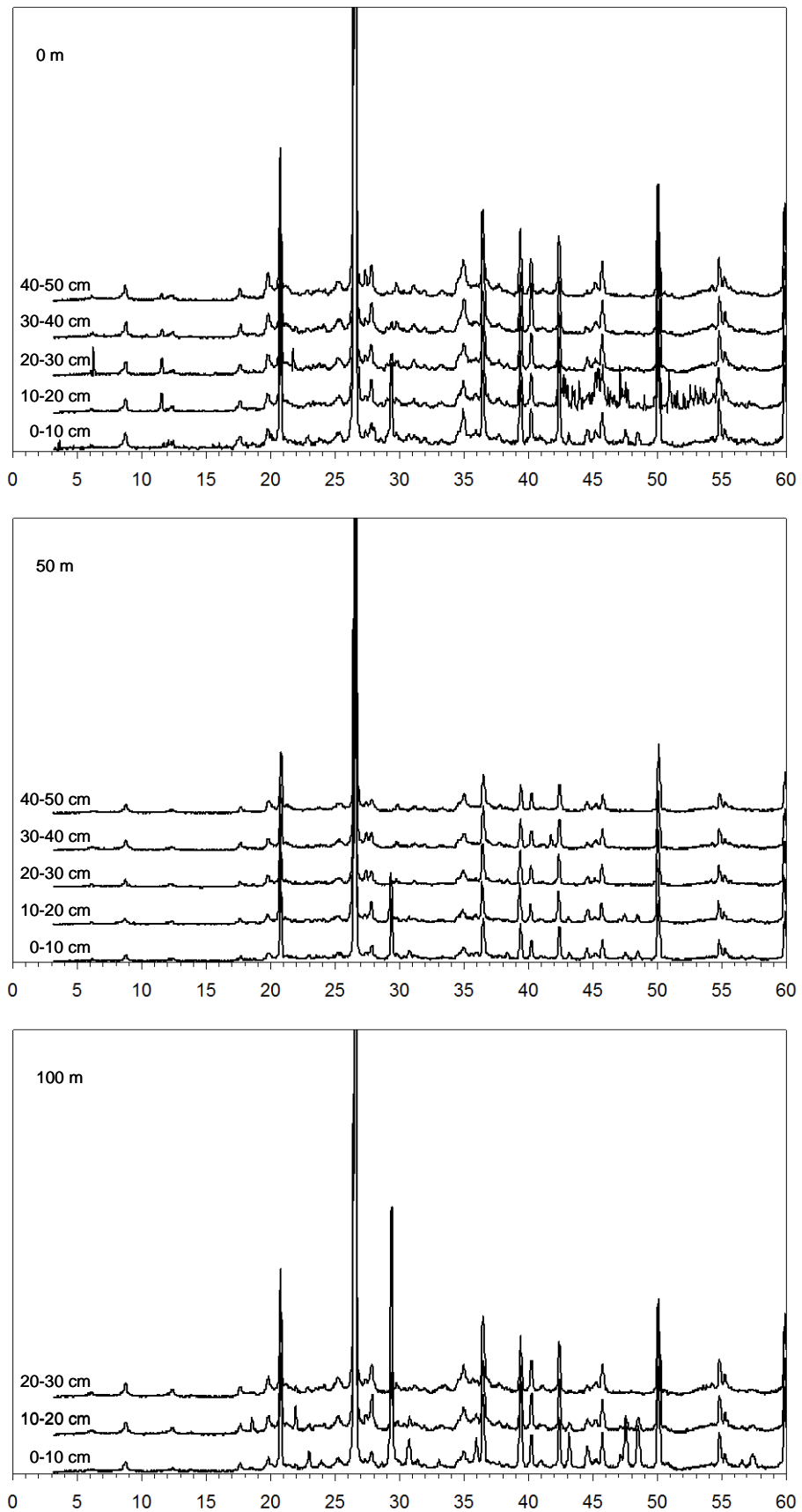


Figura A.4. Difractogramas de los suelos del área afectada por la mina San Antonio.

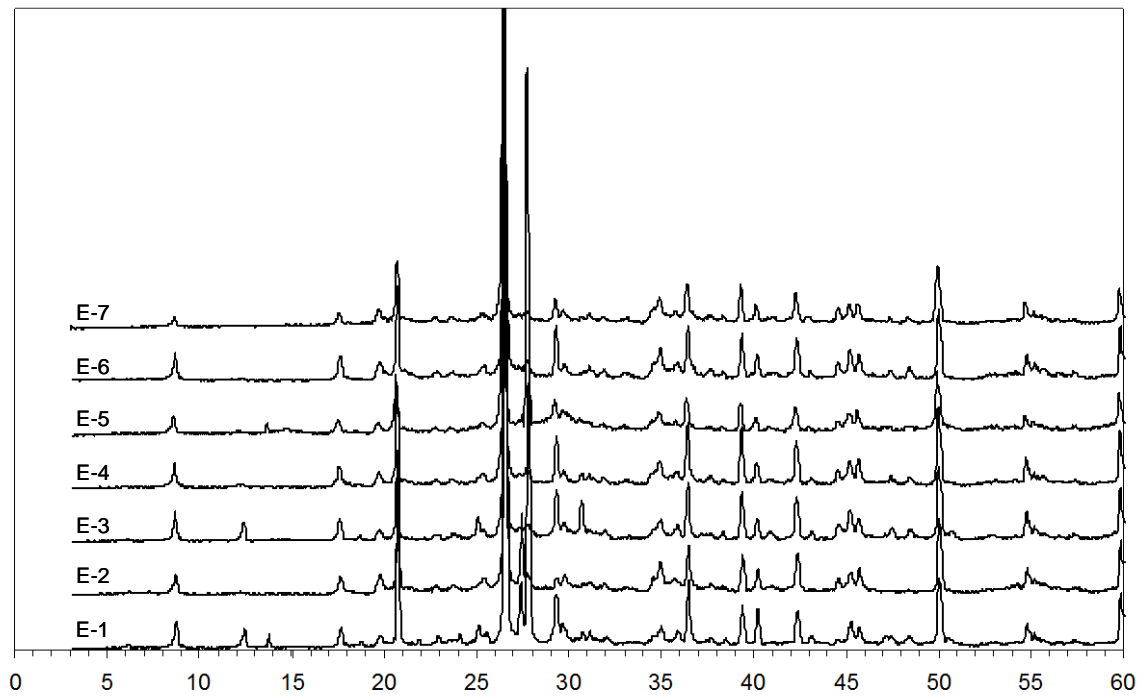


Figura A.5. Difractogramas de las muestras de la escombrera de la mina San Antonio.

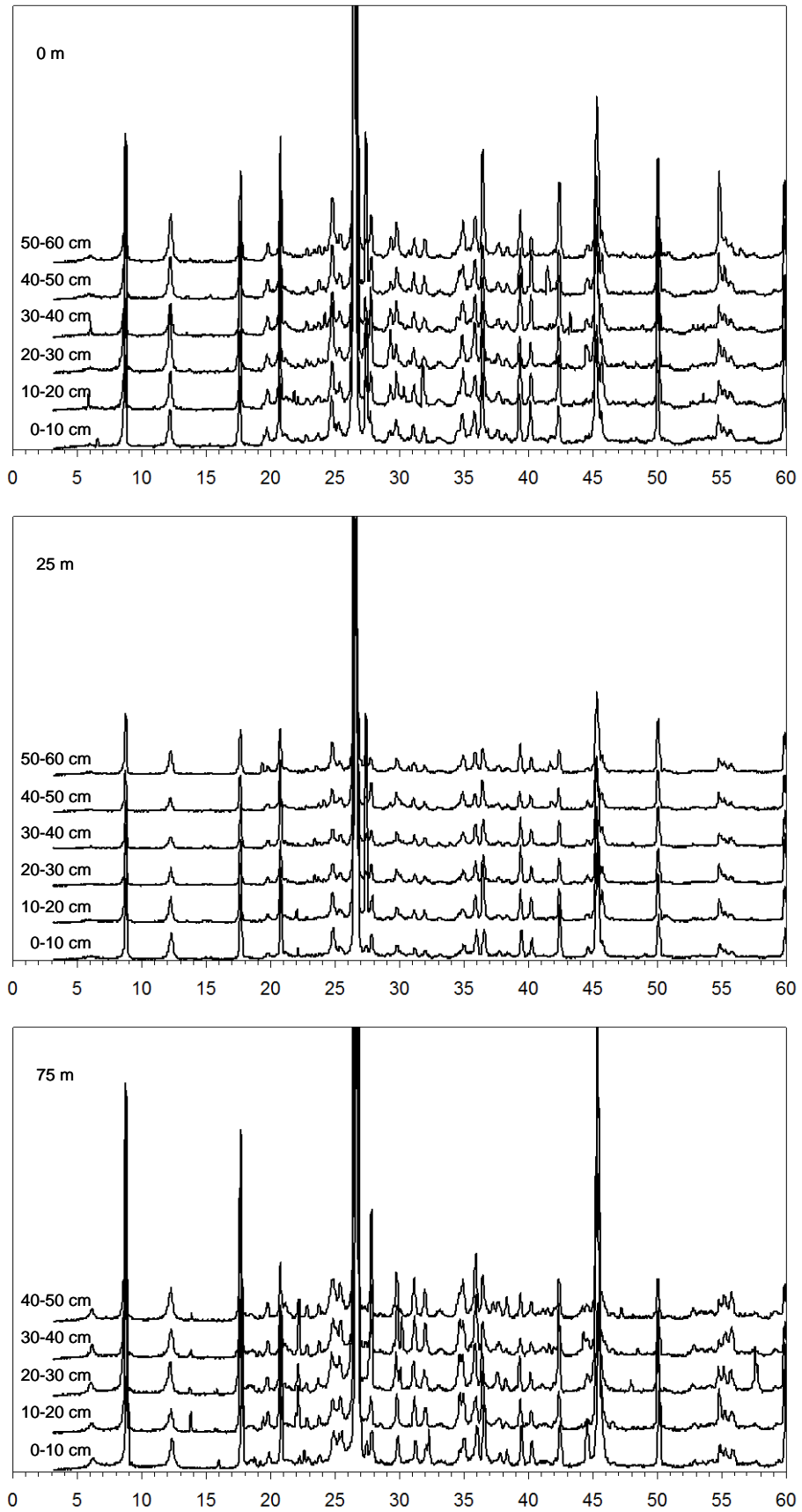


Figura A.6. Difractogramas de los suelos del área afectada por la mina Clara.

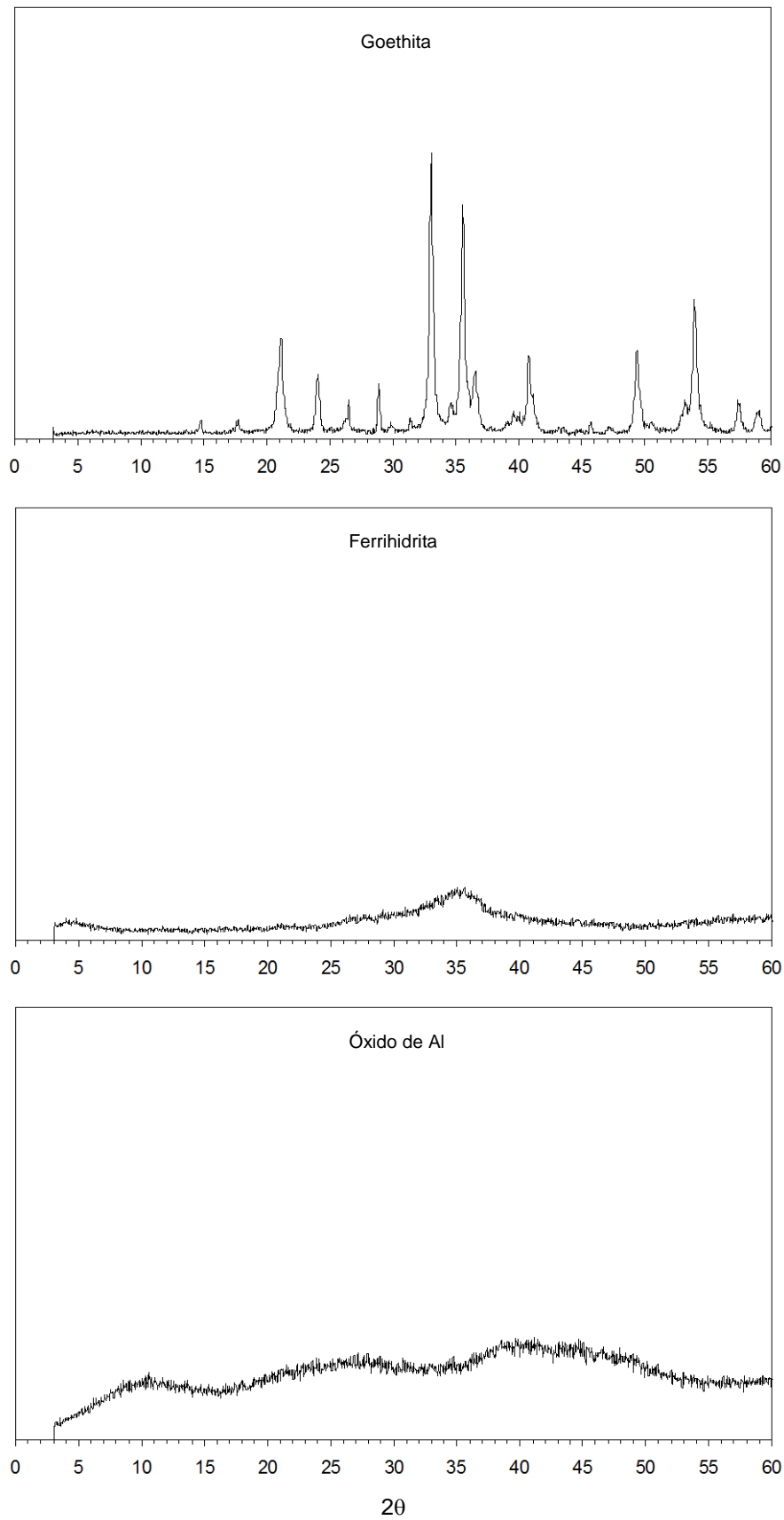


Figura A.7. Difractogramas de los enmendantes empleados en los estudios de estabilización.

8. ANEXO B: Publicaciones

- Otones, V., Álvarez-Ayuso, E., García-Sánchez, A., Santa Regina, I., Murciego, A., 2011. Arsenic distribution in soils and plants of an arsenic impacted former mining area. *Environmental Pollution*, 159: 2637-2647.
- Otones, V., Álvarez-Ayuso, E., García-Sánchez, A., Santa Regina, I., Murciego, A., 2011. Mobility and phytoavailability of arsenic in an abandoned mining area. *Geoderma*, 166: 153-161.
- Álvarez-Ayuso, E., Otones, V., Murciego, A., García-Sánchez, A., Santa Regina, I., 2012. Antimony, arsenic and lead distribution in soils and plants of an agricultural area impacted by former mining activities. *Science of the Total Environment*, 439: 35-43.
- Álvarez-Ayuso, E., Otones, V., Murciego, A., García-Sánchez, A., 2013. Evaluation of different amendments to stabilize antimony in mining polluted soils. *Chemosphere*, 90: 2233-2239.
- Álvarez-Ayuso, E., Otones, V., Murciego, A., García-Sánchez, A., Santa Regina, I., 2013. Mobility and phytoavailability of antimony in an area impacted by a former stibnite mine exploitation. *Science of the Total Environment*, 449: 260-268.