



UNIVERSIDAD DE ALMERÍA

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE AGRONOMÍA

ÁREA DE CONOCIMIENTO EDAFOLOGÍA Y QUÍMICA AGRÍCOLA

**Efectividad de enmiendas en la recuperación de un
suelo minero del distrito de 'El Arteal' término
municipal de Cuevas del Almanzora (Almería).**

PROYECTO FIN DE CARRERA
INGENIERÍA TÉCNICA AGRÍCOLA

Esp. Hortofruticultura y Jardinería.

Alumna: **María Estévez Magaña**

Directores:

Inés García Fernández

Juan Antonio Sánchez Garrido

Almería, 2013

**Efectividad de enmiendas en la recuperación de un suelo minero del distrito de 'El Arteal'
término municipal de Cuevas del Almanzora (Almería).**

Efectividad de enmiendas en la recuperación de un suelo minero del distrito de 'El Arteal' término municipal de Cuevas del Almanzora (Almería).

Quiero agradecer en primer lugar a mis directores de proyecto, Inés y "Chico", por haberme sabido guiar a lo largo de la trayectoria del mismo; a Vero, por la paciencia mostrada todos estos meses así como por la constante colaboración siempre que lo he necesitado; a Mariano por la impecable ayuda; a Fernando del Moral, por facilitar todo un poco más; a Aurora y Manolo, por la amabilidad y la sonrisa diaria que tanto han ayudado a un trabajo bien hecho en el laboratorio.

A mi familia, porque siempre me faltará tiempo para devolveros todo el cariño recibido. Os quiero.

A mis técnicos de laboratorio personales (Sonia, M^a Isabel, Jenny, Valverde y Rosa) por el saber estar y el apoyo cuando os he necesitado; a la familia Luiz Gomes por haberme adoptado un año entero y acogerme como una hija más (saudades, muito obrigada) y a todos los compañeros de universidad que me permitieron entrar en su vida durante estos años.

Y por último, pero no por ello menos importante, a esas personas con las que comparto muchos años de experiencias y que siento más como familia que como mejores amigos (Rocío, Nayra, Estrella, Áxel, Santi, M^a Isabel, Rosa, María, Pepe y Aurora). Espero seguir contando con vosotros siempre.

«And you can dream So dream out loud You know that your time is coming 'round So don't let the bastards grind you down. » Acrobat de U2.

**Efectividad de enmiendas en la recuperación de un suelo minero del distrito de 'El Arteal'
término municipal de Cuevas del Almanzora (Almería).**

**Efectividad de enmiendas en la recuperación de un suelo minero del distrito de ‘El Arteal’
término municipal de Cuevas del Almanzora (Almería).**

1. INTERÉS Y OBJETIVOS.....	7
1.1- CONTAMINACION ASOCIADA A ACTIVIDADES MINERAS	7
1.1.1. <i>El distrito minero de El Arteal (Almería, SE España)</i>	7
1.2- OBJETIVOS DEL ENSAYO	8
2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	9
2.1- DEFINICIÓN DE SUELO	9
2.1.1- <i>Funciones del suelo</i>	9
2.2- CONTAMINACIÓN DEL SUELO	10
2.3- COMPORTAMIENTO DE METALES PESADOS EN EL SUELO.....	11
2.3.1. <i>Principales constituyentes y propiedades del suelo que regulan la movilidad de los metales pesados</i>	13
2.3.2. <i>Especiación de metales pesados en el suelo.</i>	16
2.4- MARCO NORMATIVO	17
2.5- REMEDIACIÓN DE SUELOS.....	18
2.5.1. <i>Suelos contaminados por metales pesados.</i>	20
2.5.2. <i>Arsénico</i>	20
2.5.3. <i>Remediación de los suelos multi-contaminados</i>	21
2.6- PROBLEMAS DE CONTAMINACION ASOCIADOS A ACTIVIDADES MINERAS	22
3. MATERIAL Y MÉTODOS.....	24
3.1- LOCALIZACIÓN Y PROCESO	24
3.2- CARACTERIZACIÓN DE SUELO CONTAMINADO, CONTROL Y ENMIENDAS.....	25
3.2.1 <i>Textura</i>	25
3.2.2. <i>Carbono orgánico</i>	28
3.2.3. <i>Carbonato cálcico equivalente</i>	28
3.2.4. <i>pH</i>	31

**Efectividad de enmiendas en la recuperación de un suelo minero del distrito de ‘El Arteal’
término municipal de Cuevas del Almanzora (Almería).**

3.3- BIOENSAYO DE ESTABLECIMIENTO DE LACTUCA SATIVA L.	34
3.3.1. <i>Preparación de tratamientos</i>	34
3.3.2. <i>Siembra, crecimiento y desarrollo de lechuga (Lactuca sativa L.)</i>	34
3.3.4. <i>Extracción secuencial de metales</i>	36
3.4- ANÁLISIS ESTADÍSTICOS	38
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	39
4.1- CARACTERÍSTICAS DE SUELOS Y ENMIENDAS	39
4.2- BIOENSAYOS DE EMERGENCIA Y ESTABLECIMIENTO	41
4.3- CRECIMIENTO Y DESARROLLO DE LA LECHUGA.....	43
4.4- CONCENTRACIÓN DE METALES EN RAÍZ Y HOJA	45
4.4.1. <i>Factor de Translocación y Factor de Bioconcentración</i>	45
4.4.2. <i>Enmiendas y concentración de metales en las hojas de lechuga</i>	49
3.5. ESPECIACIÓN QUÍMICA	51
4.5.1. <i>Zn</i>	51
4.5.2. <i>As</i>	52
4.5.3. <i>Pb</i>	53
5. CONCLUSIONES	56
6. BIBLIOGRAFIA	57

**Efectividad de enmiendas en la recuperación de un suelo minero del distrito de ‘El Arteal’
término municipal de Cuevas del Almanzora (Almería).**

INTERÉS Y OBJETIVOS

1.1- CONTAMINACION ASOCIADA A ACTIVIDADES MINERAS

La importancia de la contaminación de suelos por elementos traza en zonas cercanas a explotaciones mineras, ha condicionado la existencia de numerosos estudios a nivel mundial para proponer soluciones a los problemas de contaminación ocasionados; por lo general las actividades mineras provocan grandes impactos ambientales debidos a la destrucción de los suelos naturales y a la creación de nuevos suelos (antrosolos) con fuertes limitaciones físico-químicas y biológicas.

1.1.1. El distrito minero de El Arteal (Almería, SE España)

En España existen muchos estudios centrados en conocer el estado de suelos próximos a minas abandonadas. En Cartagena (Murcia) se analizaron suelos cercanos a las minas de Pb y Zn mostrando estas altos valores de todos los metales analizados (Moreno et al. 2002).

Cerca del pueblo de Cuevas de Almanzora, en la provincia de Almería, al borde del litoral, se extiende la Sierra de Almagrera. El descubrimiento de ricos filones de plomo argentífero en 1838 transformó el panorama minero español gracias a la fuerte concentración en metales existentes hasta la decadencia del sector en 1870. Los filones de los barrancos ‘del Jaroso’ se volvieron mundialmente conocidos gracias al mineral extraído en su zona, la jarosita (sulfato de hierro y potasio hidratado). Normalmente, se presenta en estado terroso y limoso pero en Almería logra cristalizar en color óxido brillante. Algo característico es que este mineral en su forma pura no se puede encontrar en la naturaleza.

La intensa actividad minera, a lo largo de la historia en la Sierra de Almagrera, ha llevado consigo la generación de grandes volúmenes de residuos de forma indiscriminada. De todos ellos, destaca por su tamaño la masa de fangos de flotación de El Arteal (más de un millón de m³) con altos contenidos medios de Pb (5428 ppm), As (265 ppm), Zn (2200 ppm), Ag (27,5 ppm), etc. Los suelos desarrollados sobre los materiales aluviales de las zonas de acumulación de estos residuos presentan contenidos muy elevados de Pb, As, Ba y puntualmente de Zn y Cd en todos sus horizontes como consecuencia no sólo de la dispersión de los contaminantes sino también por las labores agrícolas (Collado et al. 2000).

La provincia de Almería tiene dos fuentes principales de ingresos pertenecientes al sector primario como son, la agricultura bajo plástico y la industria del mármol, y ambas generan gran cantidad de residuos. Este estudio está enfocado hacia la reutilización de estos residuos como enmiendas inmovilizantes en la remediación de suelos contaminados.

Efectividad de enmiendas en la recuperación de un suelo minero del distrito de ‘El Arteal’ término municipal de Cuevas del Almanzora (Almería).

1.2- OBJETIVOS DEL ENSAYO

El objetivo del presente trabajo es estudiar el efecto de enmiendas inorgánicas (lodo de corte y pulido del mármol y óxidos de hierro) y orgánicas (compost procedente de restos vegetales de invernaderos) en la recuperación de un suelo contaminado de ‘El Arteal’ mediante bioensayos con lechuga.

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1- DEFINICIÓN DE SUELO

Para la mayoría de las actividades humanas el suelo es el escenario en el que se desarrolla la vida. Es un componente ambiental que por su origen, formación y evolución, debe considerarse como un **sistema abierto** que intercambia materia y energía con la atmósfera, hidrosfera, litosfera y biosfera, realizando un gran número de funciones.

2.1.1- Funciones del suelo

De acuerdo con Blum (1988) las diferentes funciones del suelo son:

- Producción de biomasa: Los suelos son el sustrato de una amplia variedad de plantas, animales y microorganismos que viven en el mismo contribuyendo a crear un medio, que resulta básico para la producción primaria de los ecosistemas terrestres.

- Hábitat biológico y reserva genética: La reserva genética del suelo constituye una importante reserva potencial para procesos biotecnológicos en los campos de la industria farmacéutica y producción agroalimentaria. Otros aspectos importantes tienen que ver con las posibilidades de aplicación de la información para desarrollar metodologías para la restauración del suelo (ej. Bioremediación).

- Filtración-amortiguación-transformación: Conjunto de mecanismos internos del suelo que influyen para la génesis, evolución y diferenciación del perfil del mismo así como para regular el intercambio de componentes con la atmósfera, cobertura vegetal, hidrosfera y ecosistemas circundantes (otras unidades de suelos o de materiales litológicos).

- Medio histórico: El territorio y los paisajes actuales constituyen la herencia de procesos climáticos, geomorfológicos y edafológicos pasados. Sobre esos escenarios el hombre ha desarrollado numerosas actividades (agricultura, ganadería, usos forestales, usos socio económicos, usos culturales, usos de recreo), cuya reconstrucción es de gran interés para los estudios interesados en la Historia.

- Fuente de materias primas: El suelo es también fuente de materias primas para numerosas actividades. La extracción de turba, grava, arena, arcilla, rocas, etc. es una importante y creciente función económica del suelo.

Efectividad de enmiendas en la recuperación de un suelo minero del distrito de 'El Arteal' término municipal de Cuevas del Almanzora (Almería).

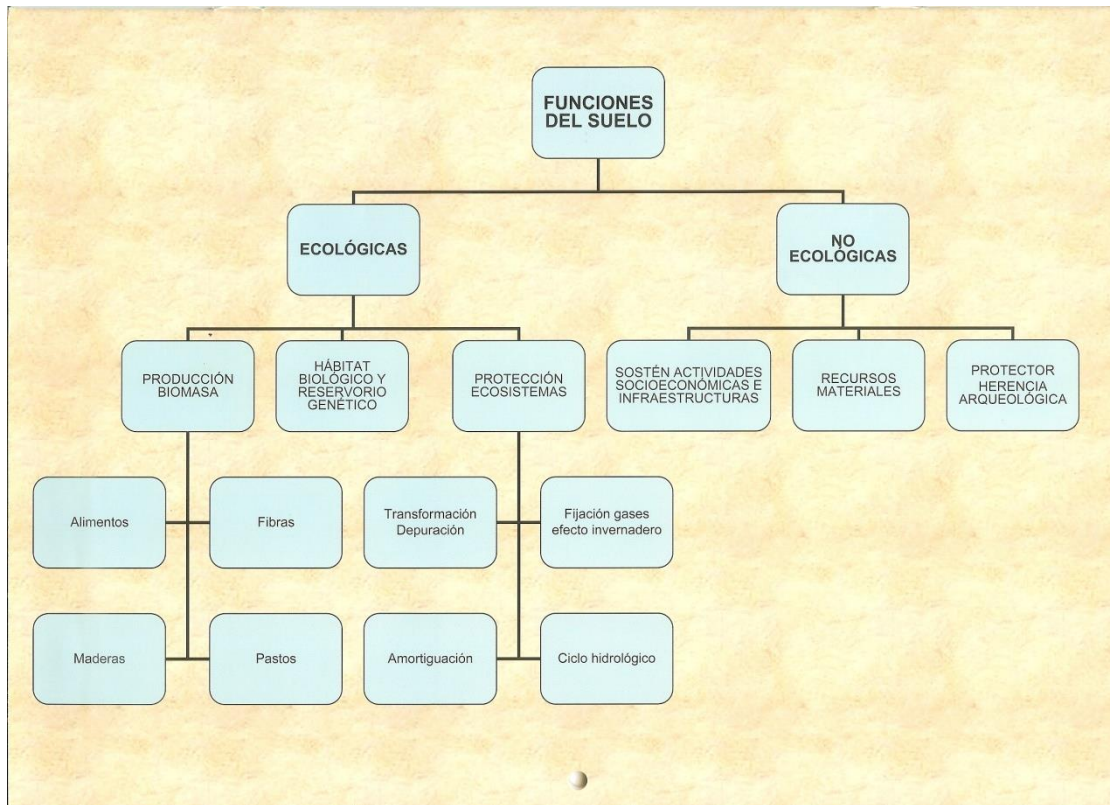


Figura 1. Funciones del suelo.

Destacaremos esta última función por la que el suelo adquiere una perspectiva económica más o menos intensa dependiendo del uso del territorio: tierras de secano o regadío, pastos, producción forestal, presas, carreteras, etc. Estos cambios en el uso del suelo son generalmente llevados a cabo sin tomar en consideración la calidad y productividad del mismo; como consecuencia muchas hectáreas de suelo están siendo dañadas de forma irreversible dada la presencia de ciertos elementos químicos y compuestos a concentraciones nocivas (contaminantes). Estos elementos repercuten negativamente en el comportamiento de los suelos dando lugar a un tipo de degradación que provoca la pérdida parcial o total de la productividad del suelo (contaminación).

2.2- CONTAMINACIÓN DEL SUELO

Un suelo contaminado se puede definir como aquél que ha superado su capacidad de amortiguación y, como consecuencia, pasa de actuar como un sistema protector a ser causa de problemas para el agua, la atmósfera y/o organismos (Macías, 1993).

Efectividad de enmiendas en la recuperación de un suelo minero del distrito de ‘El Arteal’ término municipal de Cuevas del Almanzora (Almería).

Por su origen, hablamos de contaminación natural o antrópica. En el primer caso, la aparición de contaminantes puede deberse al propio material original que en su proceso de alteración (mediante procesos edafogénicos) libera una serie de elementos en concentraciones drásticas, o también por fenómenos naturales, caso de los volcanes o geiseres.

Sin embargo, las causas más frecuentes de contaminación son las debidas a la actuación del hombre por llevar a cabo diversas actividades (industriales, agrícolas, mineras...), así como por una mala gestión de residuos sólidos urbanos.

Dependiendo de su naturaleza, los contaminantes pueden abandonar el suelo por volatilización, disolución, lixiviado, erosión, o pasar a los organismos cuando se encuentran en forma más o menos soluble (bioasimilables). En la provincia de Almería, los problemas de contaminación de suelos debidos a actividades mineras se han puesto de manifiesto en varias zonas (González, 2012). Este trabajo se centra en la presencia de metales pesados en suelos próximos a zonas mineras que, a veces, mediante mezcla con otros suelos, se utilizan con fines agrícolas; en la absorción de los mismos por el cultivo, y en la remediación de estos suelos, a través del uso de distintas enmiendas que permitan la inmovilización del metal en el suelo, disminuyendo así su biodisponibilidad.

2.3- COMPORTAMIENTO DE METALES PESADOS EN EL SUELO.

La tabla periódica incluye 70 elementos metálicos de los cuales sólo son considerados “metales pesados” aquellos con una densidad igual o superior a 5 g/cm³, cuando están en forma elemental, o cuyo número atómico es superior a 20 (excluyendo a los metales alcalinos y alcalino-térreos).

Atendiendo al criterio de abundancia, los elementos se pueden clasificar como mayoritarios (> 10000 ppm), minoritarios (entre 1000 y 10000 ppm) y traza (< 1000 ppm). La mayor parte de los metales pesados se presentan en concentraciones < 1000 ppm, por lo que se consideran como “elementos traza”.

1H																	2He
3Li	4Be											5B	6C	7N	8O	9F	10Ne
11Na	12Mg											13Al	14Si	15P	16S	17Cl	18Ar
19K	20Ca	21Sc	22Ti	23V	24Cr	25Mn	26Fe	27Co	28Ni	29Cu	30Zn	31Ga	32Ge	33As	34Se	35Br	36Kr
37Rb	38Sr	39Y	40Zr	41Nb	42Mo	43Tc	44Ru	45Rh	46Pd	47Ag	48Cd	49In	50Sn	51Sb	52Te	53I	54Xe
55Cs	56Ba	57-71	72Hf	73Ta	74W	75Re	76Os	77Ir	78Pt	79Au	80Hg	81Tl	82Pb	83Bi	84Po	85At	86Rn
87Fr	88Ra	89-103	104Db	105Jr	106Rf	107Bh	108Hn	109Mt	110	111							
57La	58Ce	59Pr	60Nd	61Pm	62Sm	63Eu	64Gd	65Tb	66Dy	67Ho	68Er	69Tm	70Yb	71Lu			
89Ac	90Th	91Pa	92U	93Np	94Pu	95Am	96Cm	97Bk	98Cf	99Es	100Fm	101Md	102No	103Lr			

Figura 2. Tabla periódica de elementos en biosfera. Elementos mayoritarios, elementos minoritarios, elementos traza, elementos traza esenciales, gases nobles y los que están en rojo se consideran elementos tóxicos. Fuente. Selinus et al. (2005)

Efectividad de enmiendas en la recuperación de un suelo minero del distrito de ‘El Arteal’ término municipal de Cuevas del Almanzora (Almería).

En función de la actividad biológica, se pueden considerar como:

- Micronutrientes: As, B, Co, Cr, Cu, Mo, Mn, Ni, Se, Zn.
- Sin función biológica reconocida: Ba, Bi, Cd, Hg, Pb, Sb, Tl.
- Grupo tóxico: As, Hg, Cd, Zn, Pb, Tl, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Se, Sn.

Otro aspecto importante a tener en cuenta es la esencialidad o toxicidad de estos elementos, pudiéndose diferenciar entre oligoelementos o micronutrientes esenciales.

Se considera más apropiado hablar de contaminación por “elementos traza”. Muchos de ellos son esenciales para el crecimiento y desarrollo de los seres vivos (oligoelementos o micronutrientes esenciales), las plantas y animales para completar su ciclo vital, y oligoelementos no esenciales que no tienen una función biológica conocida. La mayoría de los elementos traza identificados como esenciales, pueden ser tóxicos tras superar ciertos umbrales de concentración o de encontrarse en determinadas formas o especiación (caso del Cromo, que como Cr^{+3} no es tóxico mientras que el Cr^{+6} sí lo es).

Selenio, flúor y molibdeno son ejemplos de elementos que presentan un estrecho margen (del orden de unas pocas ppm) entre los niveles de deficiencia y los tóxicos (Plant et al. 2001). De todos los elementos traza encontrados en suelos, hay 17 considerados como muy tóxicos y muy fácilmente disponibles en muchos suelos. Éstos son: Ag, As, Bi, Cd, Co, Cu, Hg, Ni, Pb, Pd, Pt, Sb, Se, Sn, Te, Tl y Zn.

Independientemente de su especiación, la movilidad de estos elementos es muy pequeña quedando retenidos en los primeros centímetros de suelo siendo lixiviados a horizontes más profundos en pequeñas cantidades. Esto sucede porque la movilidad de los elementos traza depende muy directamente de las características del suelo donde se encuentran (Galán, 2003; Galán y Romero, 2008).

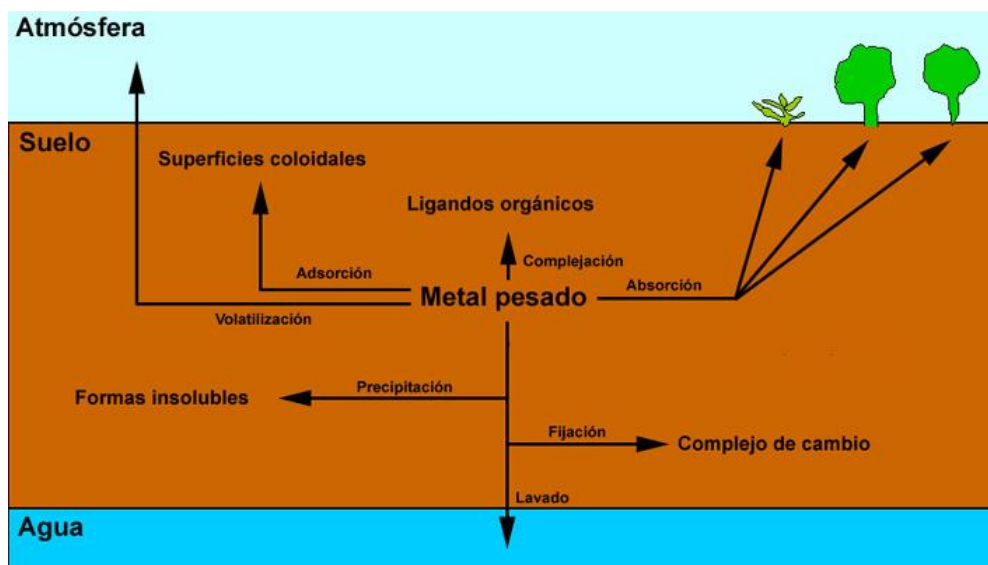


Figura 3. Dinámica de los metales pesados en el suelo. Fuente. <http://web.unex.es>

Efectividad de enmiendas en la recuperación de un suelo minero del distrito de ‘El Arteal’ término municipal de Cuevas del Almanzora (Almería).

Una vez que los metales pesados son incorporados en el suelo, dependiendo de sus propiedades y de las propiedades del suelo, pueden seguir distintas vías:

1. Ser retenidos (y transformados) en el suelo
2. Absorbido por las plantas (y luego animales); en definitiva, metabolizados por los organismos
3. Volatilizados a la atmósfera
4. Evacuados a las aguas de escorrentía (superficiales y subsuperficiales).

2.3.1. Principales constituyentes y propiedades del suelo que regulan la movilidad de los metales pesados

La movilidad de un metal en el suelo depende de la naturaleza del mismo y de las propiedades físico-químicas del suelo. Entre estas últimas, podemos destacar como más importantes:

- pH: La acidez del suelo es un factor fundamental, ya que controla muchos procesos que tienen lugar en el medio edáfico, entre los que se encuentra el comportamiento de los metales. Este parámetro ayuda a definir la movilidad del metal ya que en medios de pH moderadamente alto se produce la precipitación como hidróxidos. En medios muy alcalinos, pueden pasar a la solución como hidroxicomplejos. Por otra parte, algunos metales pueden estar en la disolución del suelo como aniones solubles. La mayoría de los metales tienden a estar más disponibles en medio ácido a excepción del As, Mo, Se y Cr; los cuales tienden a estar más disponibles a pH alcalino.

Efectividad de enmiendas en la recuperación de un suelo minero del distrito de 'El Arteal' término municipal de Cuevas del Almanzora (Almería).

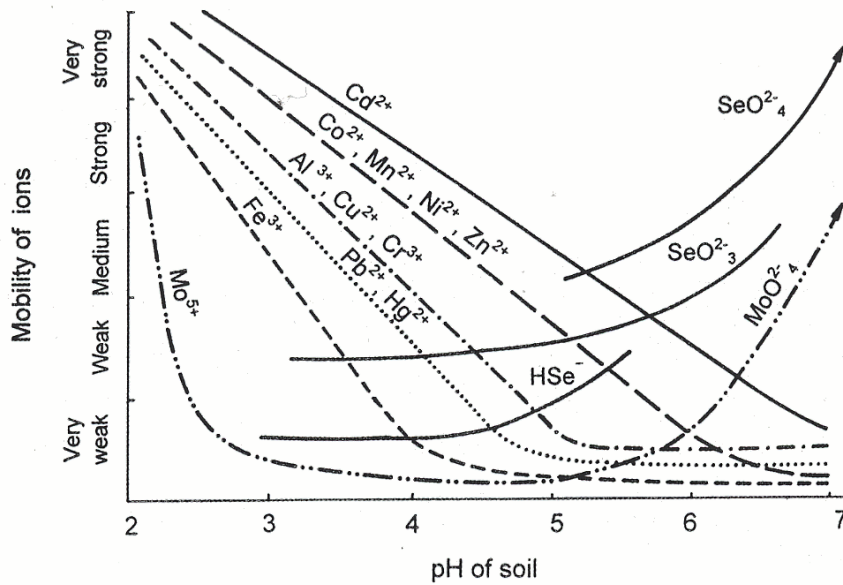


Figura 4. Movilidad de los metales según su concentración y el pH del suelo. Fuente. Shuman, LM (1991).

- Condiciones redox (Eh): Los equilibrios redox están controlados por la actividad de electrones libres en el agua, que a su vez quedan definidos por el Eh. A altos valores de Eh se asocian fenómenos oxidantes; mientras que a bajos valores de Eh lo hacen los reductores. Los suelos están sometidos a unas condiciones redox determinadas, que pueden afectar al estado de algunos elementos como C, N, O, S, Fe, Ag, As, Cr, Hg y Pb, entre otros. La movilidad de los metales pesados está influenciada por el Eh.

Movilidad relativa de los metales pesados según el Eh y pH del suelo				
Movilidad	Oxidante	Acido	Neutro y alcalino	Reductor
Alta	Zn	Zn, Cu, Co, Ni, Hg, Ag, Au		
Media	Cu, Co, Ni, Hg, Ag, Au, Cd	Cd	Cd	
Baja	Pb	Pb	Pb	
Muy baja	Fe, Mn, Al, Sn, Pt, Cr, Zr	Al, Sn, Pt, Cr	Al, Sn, Cr, Zn, Cu, Co, Ni, Hg, Ag, Au	Zn, Cu, Co, Ni, Hg, Ag, Au, Cd, Pb

Tabla 1. Movilidad relativa de los metales pesados según el Eh y pH del suelo. Fuente. Plant y Raiswell (1983).

Efectividad de enmiendas en la recuperación de un suelo minero del distrito de 'El Arteal' término municipal de Cuevas del Almanzora (Almería).

- Capacidad de cambio: La capacidad de intercambio catiónico (CIC) es función del contenido y tipo de arcilla y de la cantidad de materia orgánica, fundamentalmente. A mayor CIC, mayor capacidad del suelo para fijar metales. El poder de adsorción de los diferentes metales pesados depende de su valencia y del radio iónico hidratado; a mayor tamaño y menor valencia, con menor fuerza queda retenidos.

- Materia orgánica: La materia orgánica tiene una gran influencia en las propiedades físicas y químicas de los suelos, tales como estructura, capacidad de retención de agua, capacidad de intercambio catiónico etc... Reacciona con los metales formando complejos arcillo húmicos u órgano-metálicos y quelatos. Una vez se forman quelatos o complejos gracias a los metales, estos pueden migrar con mayor facilidad a lo largo del suelo pudiendo ser absorbidos por las plantas o permanecer inmóviles en un horizonte. Esto va a depender de la estabilidad, solubilidad y movilidad de los complejos y quelatos formados; así como de la afinidad del metal.

- Textura: La arcilla tiende a adsorber a los metales pesados, que quedan retenido en sus posiciones de cambio. Por el contrario los suelos arenosos carecen de esta capacidad, por lo que pasan rápidamente al subsuelo pudiendo contaminar los niveles freáticos.

- Estructura: Favorece la entrada e infiltración de la contaminación de metales pesados en el suelo.

- Mineralogía de las arcillas: Cuanto mayor es la superficie específica de un filosilicato mayor es su capacidad de adsorber metales. Aunque la importancia de los minerales de la arcilla es secundaria cuando en el suelo existe abundante materia orgánica y/o óxidos de Fe y Mn (Galán, 2000).

- Óxidos e hidróxidos de Fe y Mn: Juegan un papel importante en la retención de los metales pesados pues tienen una alta capacidad para fijarlos. Además, estos compuestos se presentan finamente diseminados en la masa del suelo por lo que son muy activos. Los suelos con altos niveles de Fe y Mn tienen una gran capacidad de adsorber metales divalentes, especialmente Cu, Pb y en menor extensión Zn, Co, Cr, Mo y Ni.

- Carbonatos: La presencia de estos compuestos garantiza el mantenimiento de altos valores de pH, valores en los que tienden a precipitar los metales pesados. El Cd, y otros metales, presentan una marcada tendencia a quedar adsorbidos por los carbonatos.

- Salinidad: El aumento en salinidad puede incrementar la movilización de metales pesados por dos mecanismos. Primeramente los cationes asociados con las sales (Na, K) pueden reemplazar a metales pesados en lugares de adsorción. En segundo lugar los aniones cloruro pueden formar complejos solubles estables con metales pesados tales como Cd, Zn y Hg. Tienden a dar suelos de pH básicos.

Efectividad de enmiendas en la recuperación de un suelo minero del distrito de 'El Arteal' término municipal de Cuevas del Almanzora (Almería).

2.3.2. Especiación de metales pesados en el suelo.

El conocimiento de los contenidos en metales pesados en los suelos no es suficiente para comprender su comportamiento medioambiental, fundamentalmente en los aspectos relativos a su biodisponibilidad, persistencia y toxicidad; por lo que es cada vez más patente la preocupación por el conocimiento de los procesos de interacción de dichos metales en el suelo y como consecuencia de su especiación.

En los suelos los metales pesados se encuentran generalmente bajo una o diversas formas que condicionan muy directamente su comportamiento. Pueden definirse según Shuman (1991) las siguientes:

- Especies disueltas en la disolución del suelo (entendiendo como disolución del suelo la fase líquida del mismo constituida por agua, material coloidal en suspensión y especies químicas disueltas como sales a menudo en forma de iones, así como diversos gases con solubilidad variable).
- Ocupando posiciones de intercambio en constituyentes inorgánicos.
- Adsorbidos específicamente en constituyentes inorgánicos.
- Asociados a la materia orgánica insoluble.
- Precipitados como sólidos puros o mezclas de compuestos.
- Presentes en la estructura de minerales secundarios
- Presentes en la estructura de minerales primarios

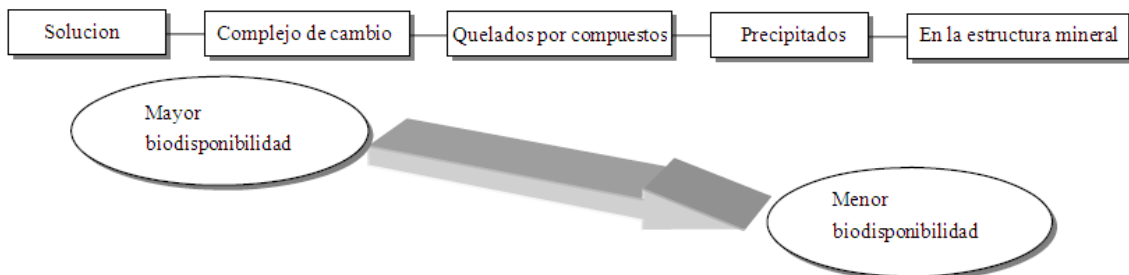


Figura 5. Diferentes formas de presentación para los metales pesados. Fuente. Shuman (1991)

La concentración de metales pesados en la disolución del suelo está controlada por una serie de procesos interrelacionados, entre los que destacan la formación de complejos de naturaleza orgánica e inorgánica, reacciones de oxidación-reducción, de precipitación-disolución y de adsorción-desorción.

Estas interacciones pueden ser diversas en función del contenido y naturaleza de los constituyentes reactivos del suelo, así como de factores climáticos y parámetros edáficos (pH, conductividad eléctrica, materia orgánica, capacidad de intercambio, contenido en carbonatos, etc.) señalados en el apartado anterior.

Efectividad de enmiendas en la recuperación de un suelo minero del distrito de ‘El Arteal’ término municipal de Cuevas del Almanzora (Almería).

2.4- MARCO NORMATIVO

En 1999 la Consejería de Medio Ambiente (CMA) de la Junta de Andalucía publicó una metodología provisional para la declaración de un suelo contaminado por metales pesados y elementos traza en el informe “Niveles de Elementos Trazas en Suelos de Andalucía”; presentado por la Universidad de Granada, en convenio con la CMA de la Junta de Andalucía, y sirve como base a lo establecido en el artículo 6 de RD 9/2005, que define a las Comunidades Autónomas.

En este documento se contemplan diversos aspectos como la toma de muestras, posterior análisis de las mismas y el establecimientos de una serie de umbrales para los siguientes elementos traza: As, Cd, Co, Cr, Hg, Mo, Ni, Pb, Se, Sn, Tl y Zn. Tras una revisión bibliográfica de niveles guía establecidos en distintos países, al final se proponen unos umbrales de contaminación para estos elementos según la comunidad autónoma interesada, en este caso Andalucía.

Estos umbrales quedan definidos por: un nivel de referencia (máximo permitido), un nivel de investigación recomendable, un nivel de investigación obligatoria y un nivel de intervención (tratamiento obligatorio) para suelos agrícolas regulando los valores finales con el pH para aquellos elementos cuya movilidad se encuentre condicionada por este parámetro.

5.- Propuesta Metodológica										253
Tabla 5.1.- Tabla resumen de los umbrales de contaminación propuestos para elementos traza.										
Elemento	Suelos Agrícolas								PN	AI
	1		2 ₁		2 ₂		3			
	<7	>7	<7	>7	<7	>7	<7	>7		
As	<20	>7	20-30	>7	30-50	>7	>50	>100	>300	
Cd	<2	<3	2-3	3-5	3-7	5-10	>7	>10	>15	
Co	<20	<50	20-50	50-150	50-100	150-300	>100	>300	>400	
Cr	<100		100-250		250-450		>450	>500	>1000	
Cu	<50	<100	50-150	100-300	150-300	300-500	>300	>500	>1000	
Hg	<1		1-2		2-10		>10	>15	>30	
Mo	<10		10-40		40-200		>200	>200	>500	
Ni	<40	<50	40-80	50-100	80-200	100-300	>200	>300	>500	
Pb	<100	<200	100-250	200-400	250-350	400-500	>350	>500	>1000	
Se	<2		2-5		5-10		>10	>20	>30	
Sn	<20		20-50		50-150		>150	>300	>500	
Tl	<1		1-3		3-5		>5	>10	>30	
Zn	<200	<300	200-300	300-500	300-600	500-1000	>600	>1000	>3000	

1.- Valores máximos permitidos
 2₁- Investigación recomendable
 2₂- Investigación obligatoria
 3.- Tratamiento necesario (obligatorio)
 <7 = pH 5-7 >7 = pH>7

PN: Valor de intervención para parques naturales y zonas forestales.
 AI= Valor de intervención para áreas industriales

(Los valores representan concentraciones totales y están expresados en mg/Kg)

Tabla 2. Tabla resumen de los umbrales de contaminación propuestos para elementos traza. Fuente. Aguilar et al. (2009)

Efectividad de enmiendas en la recuperación de un suelo minero del distrito de ‘El Arteal’ término municipal de Cuevas del Almanzora (Almería).

Se establecen también umbrales de intervención para parques naturales, zonas forestales y áreas industriales. El Informe “Niveles de Elementos Traza en Suelos de Andalucía” fue presentado por la Universidad de Granada, en convenio con la CMA de la Junta de Andalucía, y sirve como base a lo establecido en el artículo 6 de RD 9/2005, que define a las Comunidades Autónomas.

2.5- REMEDIACIÓN DE SUELOS

La remediación de un suelo se lleva a cabo cuando uno o más elementos traza supera unos umbrales determinados. En los últimos años se han desarrollado técnicas de remediación para limpiar suelos contaminados por metales pesados (Iskandar y Adriano, 1997) cobrando especial importancia la recuperación natural de los mismos. Tradicionalmente, se conoce como atenuación natural (*Natural attenuation*), el uso de procesos naturales “no asistidos”.

El uso de enmiendas en la remediación de suelos, pueden favorecer la inmovilización de metales pesados, mediante procesos tales como (ad)sorción, precipitación, complejación y reacciones redox. El objetivo de esta actividad es reducir su biodisponibilidad. El tipo de enmienda a utilizar dependerá del tipo de contaminación que tenga el suelo: si hablamos de contaminación orgánica, el parámetro para evaluar la eficacia de la remediación será la concentración total del contaminante. Además, hay que tener en cuenta que algunos contaminantes orgánicos pueden degradarse en subproductos más tóxicos que ellos (TCEs).

Si tratamos con contaminación inorgánica, debemos tener en cuenta que los metales pesados son generalmente más persistentes e inalterables en el suelo, por lo que debemos considerar la fracción biodisponible del elemento como el parámetro más relevante a la hora de evaluar la eficacia de un proceso de remediación.

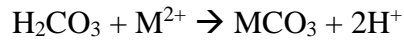
La biodisponibilidad puede ser minimizada a través de la inmovilización de metales usando determinados tipos de enmiendas, que pueden ser de origen orgánico como el compost, estiércol, etc. (Knox et al. 2000), o inorgánico como la caliza, oxihidróxidos de Fe, fosfatos, etc.

La mayoría de estas sustancias son abundantes, de bajo coste y relativamente fáciles de conseguir. Las reacciones químicas que gobernarán la solubilidad y biodisponibilidad de los elementos traza en el suelo dependerán del tipo de contaminante, de la enmienda elegida y de las características del suelo; siendo el pH la propiedad química más influyente en la mayoría de los casos.

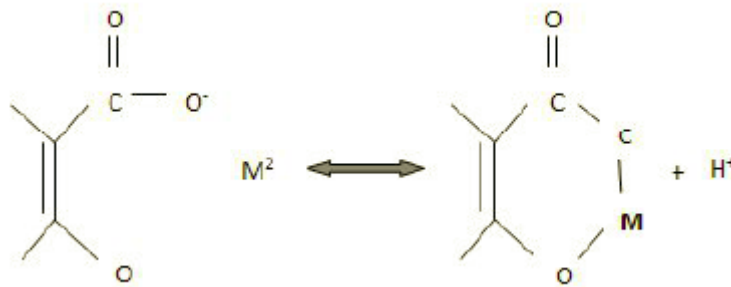
Efectividad de enmiendas en la recuperación de un suelo minero del distrito de 'El Arteal' término municipal de Cuevas del Almanzora (Almería).

De modo genérico, dependiendo de la naturaleza de la enmienda, podemos destacar los siguientes mecanismos:

Reacción con aniones específicos



Reacción con la materia orgánica (COOH, OH fenólicos...)



Reacción con óxidos de Fe y Mn



El uso de enmiendas capaces de inmovilizar elementos traza, disminuirá la solubilidad de los mismos, haciendo disminuir tanto su concentración en las aguas de lavado como su biodisponibilidad a través de distintos mecanismos. La precipitación como sales también puede contribuir a reducir la movilidad de los contaminantes.

Por tanto, a la hora de elegir la enmienda adecuada para un suelo, habrá que tener presente la afinidad del elemento hacia las distintas fracciones del mismo (si se encuentra fundamentalmente como óxido metálico, unido a fosfatos...). A continuación, exponemos algunas de las enmiendas más utilizadas en la remediación de suelos contaminados por metales pesados y arsénico.

2.5.1. Suelos contaminados por metales pesados.

El uso de enmiendas fosfatadas como apatitos naturales o sintéticos, hidroxiapatitos (Shi y Erickson, 2001; Raicevic et al. 2005), rocas fosfatadas (Geebelen et al. 2002; Cao et al. 2004) o sales fosfatadas (Cao et al., 2003; Ownby et al. 2005), está muy extendido para la inmovilización del Pb. Este tipo de tratamientos son muy efectivos, llegando a lograr reducciones de hasta el 99% para el lavado de Pb en campo (Cao et al. 2003; Ownby et al. 2005). Estas enmiendas tienden a precipitar el Pb en forma de minerales de tipo piromorfita $[Pb_5(PO_4)_3X]$; X=F, Cl, B u OH]. Estos nuevos minerales presentan una baja solubilidad y bioaccesibilidad (Hettiarachchi et al. 2001; Scheckel y Ryan, 2003), además de no ser biodisponibles (Arnich et al. 2003).

Lo más utilizado para la inmovilización de Pb son los compuestos alcalinos ya que, como es el caso de la caliza, aumentan el pH, disminuyen la solubilidad del Pb y favorece su inmovilización; sin embargo, la aplicación de este tipo enmiendas de forma exclusiva, no garantiza la efectividad de la inmovilización a largo plazo. Además, en condiciones de elevada alcalinidad, el Pb puede formar complejos móviles (van der Sloot et al. 1997). Estos materiales también resultan ser efectivos en la inmovilización de Zn, consiguiendo una disminución del Zn soluble de hasta el 99% (Ciccu et al. 2003). También se han probado para suelos contaminados por Cu (Garrido et al., 2005), ya que su movilidad está fuertemente influenciada por el pH. La aplicación de enmiendas capaces de aumentar el pH, favorecerán la no movilización del Cu.

Las enmiendas orgánicas han sido ampliamente estudiadas para la inmovilización de metales pesados. Las formas más comunes de precipitación de Zn se basan en la formación de hidróxidos, fosfatos, sulfuros, molibdatos y otros aniones, así como a través de la formación de ligandos complejos con la materia orgánica (Kienens, 1995).

2.5.2. Arsénico

La movilidad del Arsénico en el suelo está controlada por procesos de adsorción y des(ad)sorción, así como por la formación de co-precipitados con óxidos metálicos. Por eso, las enmiendas más usadas para la inmovilización de As son principalmente óxidos de Fe y, en menor medida, de Al y Mn. Enmiendas férricas combinadas con cal son efectivas en reducir la fracción móvil de As (Hartley et al. 2004). Aunque este tipo de tratamientos pueden incrementar el lavado de otros elementos como el Zn o el Pb (Warren y Alloway, 2003).

La aplicación de la proporción adecuada de Fe es un aspecto importante a tener en cuenta. Si se aplican ratios superiores al 5 % (en peso), pueden aparecer problemas en la estructura del suelo (cementación de los agregados, cambios en la porosidad...), mientras que la aplicación de porcentajes > 1% pueden presentar efectos negativos para la vegetación (Mench et al. 2000).

Los óxidos de Al y Mn, aunque en menor medida, también han sido estudiados por su capacidad para fijar As (Chiu y Hering, 2000). El problema que presentan los óxidos de Mn es que, en comparación con los óxidos de Fe, se reducen a valores de Eh más elevados, de forma que tienden a liberar más fácilmente el As adsorbido (Stüben et al. 2003).

El papel de las enmiendas orgánicas en la fijación de As, ha sido estudiado por muchos autores, presentando resultados muy variados y, en algunos casos, contradictorios. Cao y Ma (2004) usaron compost para remediar suelos contaminados y observaron como el As era adsorbido por la materia orgánica, disminuyendo la concentración en las plantas. Fitz y Wenzel (2002) no encontraron evidencia alguna de la fijación de As por la materia orgánica, mientras que Mench et al. (2003) observaron todo lo contrario, un incremento del lavado de As en suelos enmendados con compost. Los responsables de estos diferentes comportamientos parecen ser tanto el pH (Shiralipour et al. 2002) como el tipo de materia orgánica utilizada en los experimentos (Grafe et al. 2002).

El uso de materiales alcalinos en suelos contaminados con As también tuvo conclusiones muy dispares según distintos autores. Para algunos la aplicación de materiales carbonatados a suelos contaminados incrementó la movilidad del As (Mench et al. 2003). Para otros el lavado de As disminuyó con respecto al suelo sin tratamiento (Hartley et al. 2004), sugiriendo que pudo ser debido a la posible formación de complejos As-Ca. Además, en presencia de Ca, condiciones oxidantes y moderado pH, se pueden formar precipitados de arseniato de calcio ($\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$) e hidrogeno-arseniato de calcio (CaHAsO_4) (Porter et al. 2004).

Los minerales de la arcilla también tienen un importante papel en la retención de As (García-Sánchez et al. 2002). Los suelos arcillosos presentan una toxicidad menor para el As que los suelos arenosos.

2.5.3. Remediación de los suelos multi-contaminados

En suelos contaminados por más de un elemento, la aplicación de combinaciones de enmiendas con afinidades diferentes a los distintos contaminantes, puede ser una posible vía hacia la mejora del proceso de remediación. Sin embargo, es necesaria una evaluación previa para estudiar el efecto de la combinación, ya que la mezcla de enmiendas puede provocar un aumento de la movilidad de elementos tóxicos.

En este sentido, Hartley et al. (2004) observaron un aumento de la movilidad del Zn al mezclar sulfato de hierro y caliza. Sánchez-Monedero et al. (2004) observaron algo parecido al mezclar distintos tipos de enmiendas orgánicas.

Efectividad de enmiendas en la recuperación de un suelo minero del distrito de 'El Arteal' término municipal de Cuevas del Almanzora (Almería).

Pero esto no siempre es así ya que en Su y Wang (2004) observaron una disminución del Zn soluble y biodisponible tras la aplicación de una mezcla de enmiendas (lodo de depuradora + cenizas).

2.6- PROBLEMAS DE CONTAMINACION ASOCIADOS A ACTIVIDADES MINERAS

Dentro de los casos más característicos, destacamos los existentes en países asiáticos (caso 'Itai-Itai'). Esta enfermedad llevó a centenares de personas en Japón (1912) a sufrir agudos dolores relacionados con fracturas en los huesos. Este envenenamiento tuvo lugar en el valle del río Jintzu en donde el arroz de consumo local se regaba con agua que contenía cadmio disuelto el cual procedía de una mina de zinc y plomo situada río arriba. En las personas afectadas algunos iones Ca^{2+} de los huesos fueron reemplazados por iones Cd^{2+} ya que ambos iones tienen el mismo estado de oxidación y casi el mismo tamaño, motivo por el que apareció osteoporosis en todos los afectados.

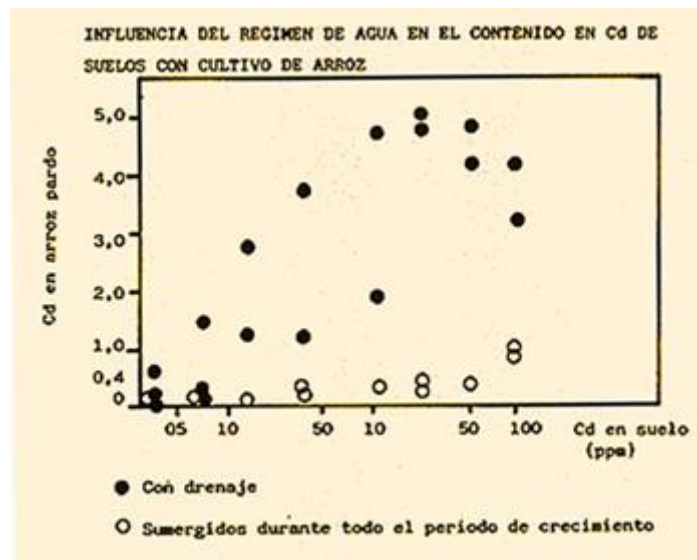


Figura 6. Repercusiones de las condiciones redox sobre los riesgos de toxicidad por Cd. Fuente. Iimura et al. (1977)

Otra de las grandes consecuencias negativas que existen es la modificación de las características texturales de los suelos. Frecuentemente una disminución de la fracción arcilla a favor de fracciones más gruesas, una acidificación que favorece la movilización de especies químicas tóxicas limitantes de la actividad biológica, la decapitación de los horizontes superficiales biológicamente activos, que conlleva la ruptura de los ciclos biogeoquímicos y la dificultad de enraizamiento así como una disminución de la capacidad de cambio de la retención de agua en el suelo como consecuencia de la escasez de materia orgánica y arcilla (Macías, 1996).

**Efectividad de enmiendas en la recuperación de un suelo minero del distrito de ‘El Arteal’
término municipal de Cuevas del Almanzora (Almería).**

MATERIAL Y MÉTODOS

3.1- LOCALIZACIÓN Y PROCESO

El presente trabajo se enmarca dentro del proyecto Fijación de elementos tóxicos en suelos contaminados usando residuos (CTM 2009-07921). Proyecto desarrollado por el área de conocimiento Edafología y Química Agrícola de la Universidad de Almería y financiado por Ministerio de Ciencia e Innovación y la Unión Europea (FONDOS FEDER)

El suelo contaminado, utilizado en el presente estudio, proviene del Distrito minero “El Arteal”, situado en Sierra Almagrera (Almería, SE España). El Arteal es un distrito minero donde se desarrolló una actividad minera centrada en la extracción de plomo. Los residuos resultantes del proceso de extracción de estos metales, quedaron depositados en grandes balsas de evaporación, dando como resultado una gran cantidad de lodos (3.500.000 t), de tamaño arena y limo principalmente, que se disponen próximos a cauces y ramblas (figura 7). Actualmente la presión agrícola en la zona ha traído consigo implantación de cultivos en los suelos contaminados por estos residuos mineros. Con objeto de habilitar la implantación de determinados cultivos en la zona, se llevó a cabo un aterrazamiento de El método fue aterrazar los residuos, para cubrirlos posteriormente con unos 50 cm de suelos procedente de otras zonas.

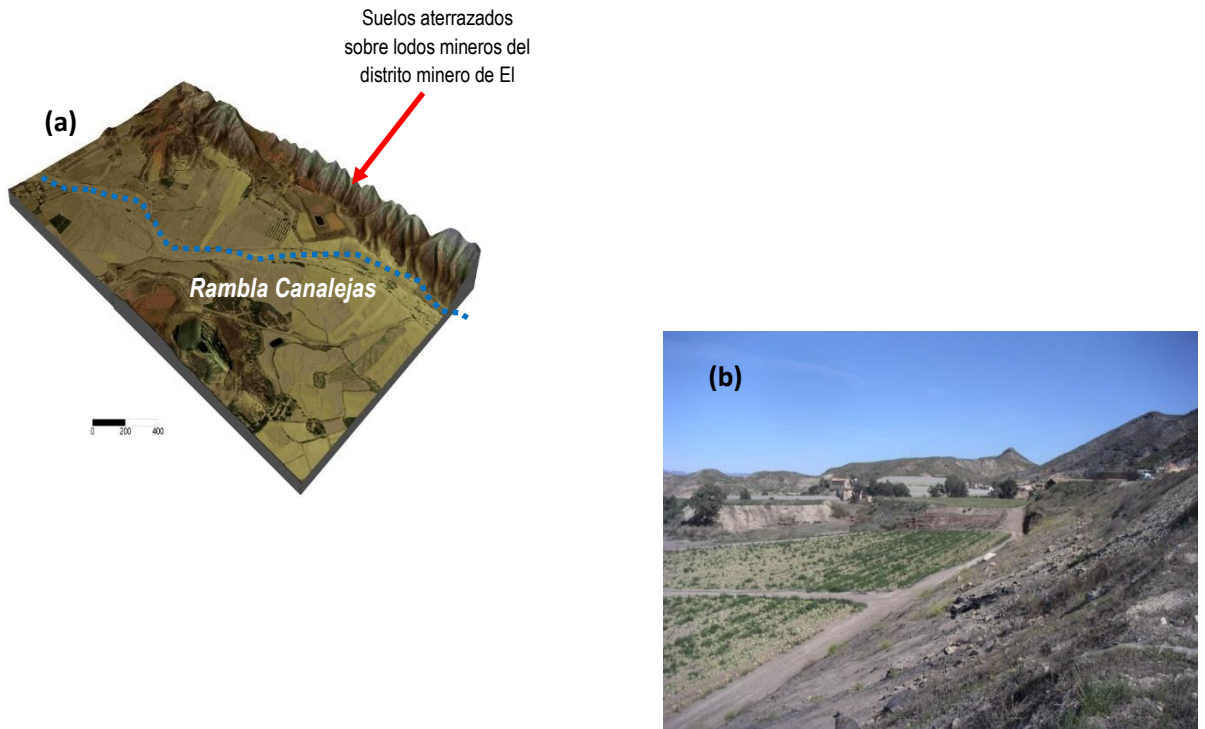


Figura 7. Localización de lodos en el distrito minero de El Arteal (a); detalle de suelos aterrazados sobre lodos de mina (b).

Efectividad de enmiendas en la recuperación de un suelo minero del distrito de 'El Arteal' término municipal de Cuevas del Almanzora (Almería).

3.2- CARACTERIZACIÓN DE SUELO CONTAMINADO, CONTROL Y ENMIENDAS.

El suelo contaminado seleccionado en este trabajo así como las enmiendas utilizadas para la inmovilización de metales se caracterización físico-químicamente; para ello, se secaron al aire y se tamizaron con un tamiz de 2 mm, para separar la tierra fina de la grava. Las enmiendas utilizadas fueron las siguientes: lodo del corte y pulido de mármol (LM), compost obtenido a partir de residuos agrícolas de invernadero (CM) y óxidos de Fe sintético (920 Bayferrox) compuesto principalmente de goethita (BF).



Figura 8. Lodo de corte y pulido del mármol, compost, Bayferrox.

3.2.1 Textura

Los compuestos minerales del suelo pueden estudiarse atendiendo a diversos criterios: tamaño, forma, composición química o mineralógica, manera de agregarse en unidades de mayor tamaño, etc.

La determinación de la textura o granulometría del suelo tiene como objetivo calcular la composición elemental de una muestra de suelo, es decir, la distribución o proporción en que se encuentran las diferentes partículas minerales atendiendo a su tamaño.

Efectividad de enmiendas en la recuperación de un suelo minero del distrito de ‘El Arteal’ término municipal de Cuevas del Almanzora (Almería).

En el cuadro siguiente (Porta et al. 1986) se muestran las clasificaciones texturales más utilizadas:

Clasificaciones	Fracciones	
	Denominación	Diámetros (μm)
USDA COMPLETA	Arena muy gruesa	2000> ϕ >1000
	Arena gruesa	1000> ϕ >500
	Arena media	500> ϕ >250
	Arena fina	250> ϕ >100
	Arena muy fina	100> ϕ >50
	Limo grueso	50> ϕ >20
	Limo fino	20> ϕ >2
	Arcilla	2> ϕ
INTERNACIONAL COMPLETA (ISSS)	Arena gruesa	2000> ϕ >200
	Arena fina	200> ϕ >20
	Limo	20> ϕ >2
	Arcilla	2> ϕ
EUROPEA COMPLETA (EU)	Arena gruesa	2000> ϕ >600
	Arena media	600> ϕ >200
	Arena fina	200> ϕ >60
	Limo grueso	60> ϕ >20
	Limo medio	20> ϕ > 6
	Limo fino	6> ϕ >2
	Arcilla gruesa	2> ϕ >0,6
	Arcilla media	0,6> ϕ >0,2
Arcilla fina	0,2> ϕ	

Tabla 3. Clasificaciones texturales más utilizadas. Fuente. Porta et al. (1986)

El conocimiento de la textura de cada uno de los horizontes que constituyen un suelo es interesante para interpretar el comportamiento del suelo frente al laboreo, para conocer la relación agua-suelo, por su interés taxonómico, etc.

Teniendo en cuenta que la plasticidad del suelo aumenta con el contenido en partículas finas (arcillas), la aspereza aumenta con las arenas y el tacto jabonoso o untuoso es característico de los limos, mediante ensayos al tacto del suelo húmedo (hecho una pasta) podemos estimar de un modo aproximado la textura del suelo según el siguiente criterio:

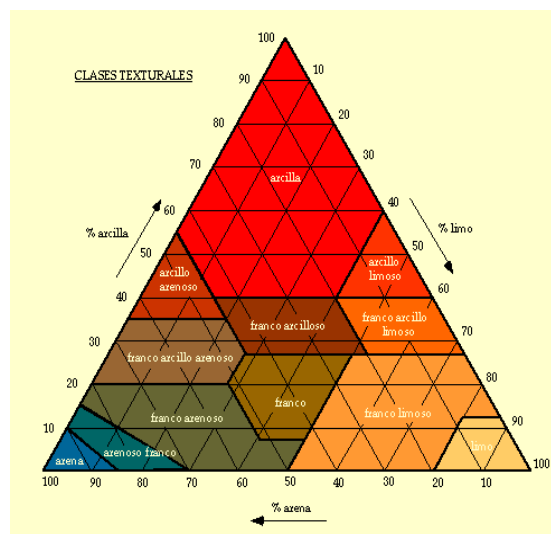


Figura 9. Diagrama triangular de las clases texturales básicas del suelo según el tamaño de las partículas, de acuerdo con el USDA (1951).

Efectividad de enmiendas en la recuperación de un suelo minero del distrito de 'El Arteal' término municipal de Cuevas del Almanzora (Almería).

La correcta realización del análisis granulométrico requiere necesariamente conseguir la individualidad de las partículas elementales. En este sentido, los aspectos que deben ser considerados son los siguientes:

a) Preparación de la muestra: El primer paso consiste en la destrucción de los agregados del suelo seco al aire, mediante métodos físicos (rodillos de madera) y la eliminación por tamización en seco de las partículas mayores de 2mm (gravas, piedras, etc.). A veces es interesante cuantificar el contenido de esta fracción gruesa, ya que puede ejercer cierta influencia sobre las propiedades físicas del suelo.

b) Destrucción de agentes cementantes: Para destruir la M.O. e individualizar las partículas minerales, utilizamos peróxido de hidrógeno (H₂O₂) diluido.

c) Dispersión: Cuando en el suelo hay una elevada concentración de electrolitos (suelos salinos o alcalinos), los coloides se encuentran en estado floculado. En este caso, para lograr la dispersión habrá que reducir previamente la concentración de electrolitos mediante sucesivos lavados o diálisis.

Cuando el potencial electrocinético del suelo es bajo, debido a la abundancia de cationes polivalentes adsorbidos (suelos ricos en calcio o magnesio), los coloides también se encuentran floculados, con lo que su dispersión resulta difícil, pudiéndose llevar a cabo previa sustitución de los cationes polivalentes por monovalentes (sodio o litio). El dispersante químico utilizado en la experiencia fue hexametáfosfato de sodio {(NaPO₃)₆}

d) Separación de fracciones: Una vez dispersas las partículas deben cuantificarse las diferentes fracciones en función del tamaño. Para ello, utilizamos dos principios fundamentales: tamización (pasar la muestra de suelo por tamices de diferentes luz de malla) y sedimentación (método para la separación de granos de pequeño tamaño basado en la ley de Stokes).

Ley de Stokes: la resistencia ofrecida por un líquido a la caída de una partícula esférica rígida varía con la circunferencia de la esfera y con su superficie, es además proporcional a la viscosidad (μ) (y por tanto a la temperatura) y a tres veces la velocidad de caída. La fuerza de caída es proporcional al peso de la partícula y, consecuentemente, a su volumen; a la diferencia entre las densidades de la partícula (d_1) y del líquido (d_2), y a la aceleración de la gravedad.

$$F = \frac{4}{3} \pi r^3 (d_1 - d_2) g$$

$$R = 2\pi r \mu 3 V$$

Efectividad de enmiendas en la recuperación de un suelo minero del distrito de 'El Arteal' término municipal de Cuevas del Almanzora (Almería).

En una sedimentación en régimen laminar:

$$V = \frac{2}{9} r^2 (d_1 - d_2) g / \mu = K r^2$$

Dónde:

F = Fuerza de caída.

g = Aceleración de la gravedad ($m.s^{-2}$).

R = Resistencia a la caída.

r = Radio aparente de la partícula de mayor tamaño de la fracción (cm).

V = Velocidad límite de caída ($cm.s^{-1}$).

μ = Viscosidad (poises).

d1 = Densidad de las partículas ($g.cm^{-3}$).

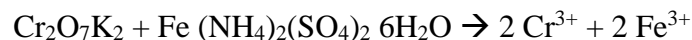
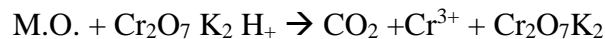
K = Constante de sedimentación.

d2 = Densidad del líquido ($g.cm^{-3}$).

3.2.2. Carbono orgánico

La determinación de la materia orgánica fue realizada, expresando el resultado como porcentaje de carbono orgánico, siguiendo el método de Tyurin (1951): método volumétrico de óxido-reducción por retroceso, en el que se oxida la materia orgánica del suelo mediante un oxidante en exceso (dicromato potásico) y posteriormente se valora la cantidad de dicromato reducido mediante sal de Mohr.

Las reacciones que se producen son las siguientes:



3.2.3. Carbonato cálcico equivalente

El origen de los carbonatos en el suelo puede ser:

- Heredados del material original, como ocurre en el caso de suelos desarrollados sobre calizas, dolomías, mármoles, margas, etc.

- Aportados por deposición eólica o por aguas de escorrentía y percolación, que transportan carbonatos disueltos o en suspensión.

- Resultado de prácticas agrícolas de adición de carbonatos alcalinotérreos para la mejora de las condiciones del suelo (encalado).

Efectividad de enmiendas en la recuperación de un suelo minero del distrito de 'El Arteal' término municipal de Cuevas del Almanzora (Almería).

Por otra parte, se pueden encontrar en el suelo de diferentes formas:

- En disolución, en forma de bicarbonatos. Constituyen la forma móvil de los carbonatos.
- Como caliza activa, entendiéndose como tal la fracción de carbonatos de tamaño inferior a 50 µm. Constituye la reserva inmediata de carbonatos en el suelo.
- Como caliza inactiva, es decir, los fragmentos gruesos de carbonatos, nódulos de caliza, recristalizaciones, costras calcáreas, etc.

Los carbonatos emigran en el suelo en forma de bicarbonatos, generados por disolución en presencia de dióxido de carbono que bien procede de la atmósfera, arrastrado por la lluvia, o bien se forma por la actividad biológica de los organismos:



Son las condiciones de aireación y percolación las que determinan la presencia o ausencia de carbonatos en el suelo. El clima templado, la tendencia es la descarbonatación de los horizontes superiores y la acumulación de los carbonatos en profundidad.

El anión carbonato (CO_3)²⁻ suele ir asociado al calcio como catión más importante, seguido del magnesio; otros cationes alcalinos y alcalinotérreos se le asocian con menor frecuencia, como ocurre con el sodio y el potasio.

El papel de los carbonatos en el suelo es bastante complejo, ya que actúan de diferentes formas:

- La caliza activa provoca un aumento del pH. Un 1% de esta sustancia eleva el pH por encima de la neutralidad. Los suelos muy carbonatados presentan valores de pH situados entre 8,0 y 8,5.

- La caliza fina precipita por insolubilización de los carbonatos, e influye en la formación de agregados, ya que, junto con el humus, puede formar películas alrededor de los mismos, estabilizando de esta forma la estructura. La precipitación excesiva de carbonatos puede dar lugar a la formación de costras de calizas en el suelo, sobre todo si existen en él marcadas variaciones estacionales de temperatura y humedad.

- La riqueza en carbonato cálcico (el más frecuente de los carbonatos) es un factor importante en la ecología vegetal. Se habla de especies calcífugas y calcícolas. En muchos casos, el que se presenten unas u otras está condicionado por otros factores edáficos, aunque siempre asociados a la presencia de carbonato cálcico: bloqueo de micronutrientes por aumento del pH, como el Fe (clorosis férrica) o el manganeso; bloqueo de macronutrientes, como el fósforo (retrogradación cálcica); interacciones específicas con otros iones, etc. Además, el complejo adsorbente se enriquece paulatinamente en calcio de cambio.

Efectividad de enmiendas en la recuperación de un suelo minero del distrito de 'El Arteal' término municipal de Cuevas del Almanzora (Almería).

- El calcio es un macronutriente de microorganismos y plantas superiores.

- El calcio bloquea la mineralización de la materia orgánica, y con ello permite su acumulación en formas muy estables (humatos cálcicos), lo que contribuye al mantenimiento de una buena estructura. Por otra parte, una elevada cantidad de calcio puede hacer que disminuyan los contenidos de nitrógeno asimilable, ya que la tasa de mineralización desciende, al tiempo que aumentan las pérdidas de nitrógeno amoniacal y nitroso. Por tanto, en suelos con un elevado contenido en caliza activa pueden presentarse deficiencia de nitrógeno en las plantas.

- Conocer el contenido en carbonatos totales también tiene interés desde un punto de vista puramente taxonómico, para poder definir los horizontes cálcico y petrocálcico (de acuerdo con los criterios de Soil Taxonomy System), o el grupo de suelos Calcisoles (según la metodología F.A.O.).

En resumen, la determinación del carbonato cálcico equivalente al total de carbonatos presentes en el suelo, tiene interés por su valor diagnóstico de diversas propiedades del mismo: estructura, actividad biológica, bloqueo de nutrientes, análisis granulométrico, etc. Sin embargo, el contenido total no da una idea exacta de la importancia que los carbonatos tienen en los procesos químicos del suelo. Por este motivo, en aquellos casos en los que el contenido en carbonatos sea mayor de un 8-10%, se deberá complementar el análisis de carbonatos totales con el de caliza activa.

La determinación del carbonato cálcico equivalente (contenido total de carbonatos expresado en porcentaje de carbonato cálcico), se efectúa midiendo la cantidad de dióxido de carbono desprendido al reaccionar los carbonatos del suelo con un ácido fuerte (ácido clorhídrico 1:1), según la siguiente reacción:



La valoración se realizó midiendo la cantidad de dióxido de carbono mediante método manométrico; la reacción anterior se lleva a cabo en un dispositivo cerrado (calcímetro), a presión y temperaturas constantes, procurando que no se desprendan otros gases.

El carbonato de calcio contenido equivalente (CaCO_3) se estimó manométricamente (Williams, 1948).

Efectividad de enmiendas en la recuperación de un suelo minero del distrito de 'El Arteal' término municipal de Cuevas del Almanzora (Almería).

3.2.4. pH

Las medidas se determinaron en una suspensión suelo agua 1:2,5 (10 gramos de muestra mezclada con 25 mL de agua destilada) dejando en contacto la suspensión 30 minutos y agitando con varilla de vidrio cada 5 minutos. La lectura se hizo, previa calibración del aparato con patrones de pH conocido, en un pH metro.

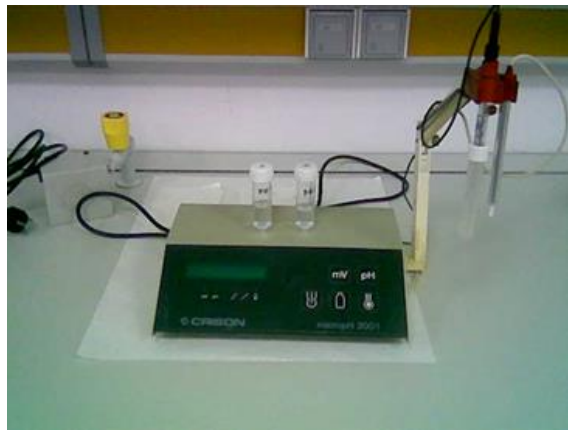


Figura 10. pHmetro Crison del Área de Conocimiento de Edafología y Q. Agrícola

3.2.5. Conductividad eléctrica (CE)

En primer lugar se realizó el extracto de saturación. Para ello debemos añadir agua lentamente a una muestra de suelo hasta que todos los poros estén llenos. Para conseguir esto, tomamos unos 200-250 g de muestra, cantidad suficiente como para obtener con comodidad un volumen adecuado de extracto de saturación, y todo esto lo colocamos en una caja de plástico.

Después hay que añadir lentamente agua destilada, al tiempo que se bate con la espátula. Cuando toda la muestra haya sido humedecida, seguimos añadiendo agua destilada, pero en fracciones cada vez más pequeñas, hasta alcanzar el estado de saturación del extracto, que debe reunir las siguientes características:

- a) La superficie de la pasta saturada debe ser brillante pero sin que se aprecien dos fases (agua y suelo).
- b) Al hacer un corte en la pasta saturada con la espátula y golpear ligeramente la caja de plástico, el corte debe cerrarse, pero quedando marcada la línea.
- c) Al tomar con una espátula limpia parte de la pasta, ésta debe deslizarse sobre la espátula, dejándola limpia.

Una vez conseguido el estado de saturación, la caja de plástico debe ser tapada y situada en un lugar fresco, donde se dejará reposar durante un tiempo mínimo de una hora, con objeto de que se equilibre la solución.

Efectividad de enmiendas en la recuperación de un suelo minero del distrito de 'El Arteal' término municipal de Cuevas del Almanzora (Almería).

Transcurrido este tiempo, verifíquese que las condiciones del extracto de saturación continúan cumpliéndose; en caso contrario, añádase más agua o más muestra, según convenga, dejando que de nuevo se equilibre la solución. Remuévase entonces la pasta saturada y determínese su porcentaje de humedad.

Para la obtención del extracto de saturación conéctese un kitasato a la batería de llaves, que estará unida a una bomba de vacío. Provéase al kitasato de un embudo Buchner (al que le habremos colocado previamente un papel de filtro), utilizando un cono de goma para asegurar la estanqueidad de la unión. Aplíquese el vacío y rellénese el embudo con la pasta saturada. Manténgase esta situación hasta haber recogido un volumen suficiente de extracto de saturación. Una vez recogido el extracto, póngase en un recipiente limpio y seco, en el que se pueda introducir fácilmente el electrodo del conductivímetro, y efectúese la lectura.

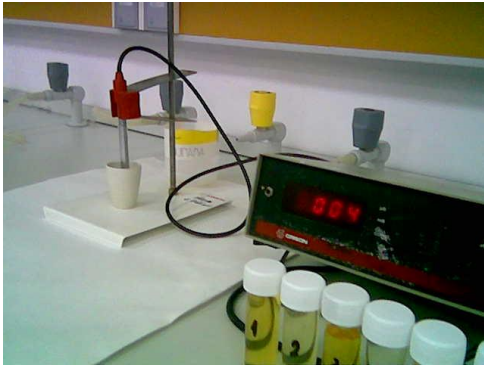


Figura 11. Conductivímetro Crison del Área de Conocimiento de Edafología y Q. Agrícola

Además, debemos medir la temperatura a la que hemos realizado la medida, ya que la conductividad eléctrica de una solución salina se incrementa aproximadamente a razón de un 2% por cada grado Celsius de aumento de la temperatura. Por esta razón, suelen estandarizarse las medidas tomando como referencia una temperatura de 25⁰C; así la medida de conductividad eléctrica a una temperatura “t” en grados Celsius se multiplica por el factor de temperatura para transformarla en la correspondiente conductividad eléctrica a 25⁰C.

Efectividad de enmiendas en la recuperación de un suelo minero del distrito de 'El Arteal' término municipal de Cuevas del Almanzora (Almería).

t °C	ft	t °C	ft	t °C	ft
10,0	1,411	22,2	1,060	28,0	0,943
11,0	1,375	22,4	1,055	28,2	0,940
12,0	1,341	22,6	1,051	28,4	0,936
13,0	1,309	22,8	1,047	28,6	0,932
14,0	1,277	23,0	1,043	28,8	0,929
15,0	1,247	23,2	1,038	29,0	0,925
16,0	1,218	23,4	1,034	29,2	0,921
17,0	1,189	23,6	1,029	29,4	0,918
18,0	1,163	23,8	1,025	29,6	0,914
18,2	1,157	24,0	1,020	29,8	0,911
18,4	1,152	24,2	1,016	30,0	0,907
18,6	1,147	24,4	1,012	30,2	0,904
18,8	1,142	24,6	1,008	30,4	0,901
19,0	1,136	24,8	1,004	30,6	0,897
19,2	1,131	25,0	1,000	30,8	0,894
19,4	1,127	25,2	0,996	31,0	0,890
19,6	1,122	25,4	0,992	31,2	0,887
19,8	1,117	25,6	0,988	31,4	0,884
20,0	1,112	25,8	0,983	31,6	0,880
20,2	1,107	26,0	0,979	31,8	0,877
20,4	1,102	26,2	0,975	32,0	0,873
20,6	1,097	26,4	0,971	32,2	0,870
20,8	1,092	26,6	0,967	32,4	0,867
21,0	1,087	26,8	0,964	32,6	0,864
21,2	1,082	27,0	0,960	32,8	0,861
21,4	1,078	27,2	0,956	33,0	0,858
21,6	1,073	27,4	0,953	34,0	0,843
21,8	1,068	27,6	0,950	35,0	0,829
22,0	1,064	27,8	0,947	36,0	0,815

Tabla 4. Factores de corrección de la CE en función de la temperatura.

3.2.6. Determinación total de elementos traza

Tanto el suelo contaminado como las enmiendas y suelo control fueron finamente molidas (<0,05 mm) y se digirieron en una mezcla 4:1 de HNO₃ (65%) y HF (37%), y las concentraciones totales de elementos traza fueron medidos por ICP MS (Nexion 300D). La exactitud del método fue confirmada con el análisis (seis repeticiones) del material de referencia estándar SRM271.

Para todos los elementos traza analizados, el promedio de recuperación varió de entre 94 y 101% de los valores de referencia certificados.

3.3- BIOENSAYO DE ESTABLECIMIENTO DE LACTUCA SATIVA L.

3.3.1. Preparación de tratamientos

Al suelo se le adicionaron diferentes concentraciones de lodo de mármol (LM), residuos de invernaderos compostados (CM) y óxido de Fe sintético (BF), solos o en combinaciones binarias y/o terciarias. La proporción de estas enmiendas añadidas se hizo de acuerdo con nuestras anteriores experiencias y otras investigaciones (Hartley et al. 2004; Lee et al. 2009; Martín et al. 2003, del Moral et al. 2010; González et al. 2012). En total se prepararon 7 muestras que fueron etiquetadas con tres dígitos. El primer dígito representa el contenido en LM, el segundo en CM y el tercero en BF, todos expresados en tanto por ciento en peso. Así mismo se tomó un suelo natural (suelo control), presumiblemente sin contaminación.

El suelo natural, suelo contaminado y suelos enmendados (tres réplicas), se humedecieron a capacidad de campo con agua destilada en ciclos de aproximadamente 5 días para alcanzar el equilibrio (Martínez y Motto, 2000). En pots de PVC, con sistema de drenaje, se colocaron 400 g de cada suelo previamente humedecido y se les adicionó 90 cm³ de agua destilada, recogiendo el lixiviado (L) y el agua de poro (AP), esta última mediante microsondas Rhizon (Rhizon Research, Wageningen, The Netherland).

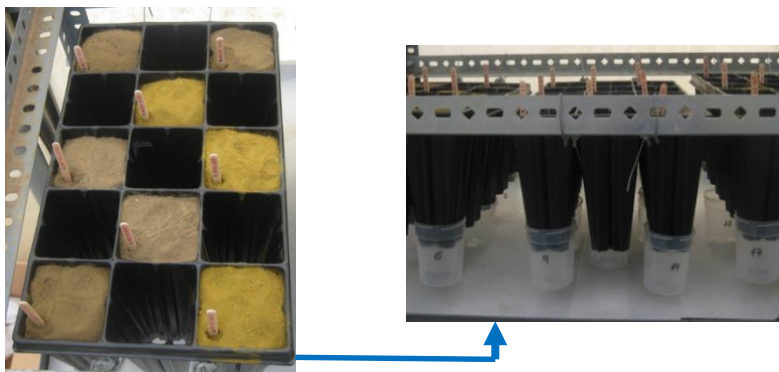


Figura 12. Detalle de las bandejas de pots y de la recogida de lixiviados

Esta experiencia se llevó a cabo en el invernadero del Área de conocimiento *Edafología y Química Agrícola* de la Universidad de Almería.

3.3.2. Siembra, crecimiento y desarrollo de lechuga (*Lactuca sativa L.*)

Recogido el primer lixiviado y agua de poro, se procedió a la siembra de 5 semillas de lechuga (*Lactuca sativa L.*) (variedad Villena RZ) en cada pot.

Efectividad de enmiendas en la recuperación de un suelo minero del distrito de ‘El Arteal’ término municipal de Cuevas del Almanzora (Almería).

Las plantas se regaron tres veces a la semana con 25 cm³ de agua destilada y, para prevenir deficiencias nutritivas se les adicionó 25 cm³ de una solución nutritiva [4 mmol L⁻¹ Ca(NO₃)₂, 2 mmol L⁻¹ KNO₃, 2.5 mmol L⁻¹ K₂HPO₄ and 2 mmol L⁻¹ MgSO₄] una vez por semana. Se calculó el índice de germinación (IG) [n° de semillas que emergen/n° de semillas plantadas] x 100 y el índice de supervivencia (IS) = [n° de plantas establecidas al final de la experiencia / n° de semillas plantadas] x 100. Las plantas establecidas se arrancaron cuidadosamente, se lavaron con agua destilada, se midió la longitud de las raíces y hojas, se pesaron frescas y posteriormente se secaron en estufa a 65° durante 72 h, siendo finalmente pesadas y pulverizadas.

3.3.3. Determinación de metales traza en los tejidos de las plantas

El material orgánico pulverizado fue digerido con ácido fuerte (HNO₃) y H₂O₂ usando un horno microondas y vasos cerrados de digestión (Kingston y Jassie, 1986; Sah y Miller, 1992). En cada muestra digerida, los metales pesados se determinaron por ICP-MS. La seguridad del método se confirmó mediante análisis (seis réplicas) de un Material de Estándar de Referencia 1572 (hojas de cítricos).

La translocación de elementos traza en la lechuga desde la raíz a la hoja se midió usando el factor de translocación:

$$(FT) = Ch/Cr.$$

Donde Ch y Cr son las concentraciones (en miligramo por kilo) en la hoja y raíz respectivamente. Cuando TF>1, indica que las plantas transloca con efectividad metales de la raíz a la hoja (Baker and Brooks, 1989).

El factor de bioconcentración (FB) se determinó mediante la razón del metal en la parte aérea de la planta (Cp) y el suelo (Cs) en miligramos por kilo

$$(FB) = Cp/Cs$$

Efectividad de enmiendas en la recuperación de un suelo minero del distrito de 'El Arteal' término municipal de Cuevas del Almanzora (Almería).

3.3.4. Extracción secuencial de metales

La extracción secuencial comprende varias etapas de extracción química en las que se utilizan reactivos de distinta fuerza para separar las especies metálicas en distintas fracciones.

FRACCIÓN	SOLUCIÓN	CANTIDAD (mL)	CONDICIONES
Soluble	Agua destilada	40	Agitación 1 hora a Tª ambiente
Intercambiable	CaCl ₂ 1M a pH=7	40	Agitación 1 hora a Tª ambiente
Carbonatada	C ₂ H ₄ O ₂	40	Agitación 16 horas a Tª ambiente
Óxidos e hidróxidos metálicos	NH ₂ OH.HCl 0.5M	40	Agitación 16 horas a Tª ambiente
Ligada a materia orgánica	H ₂ O ₂ 30% a pH=2	10	Reposar 1h a Tª ambiente.
	H ₂ O ₂ 30% a pH=2	10	En baño maría (agua a 85°C)
	NH ₄ OAc 1M	50	Agitación 16 horas a Tª ambiente

Tabla 5. Metodología usada en las extracciones secuenciales

De cada una de las muestras de suelo contaminado, junto con sus tres repeticiones por las respectivas enmiendas aplicadas, se pesó 1 gramo, con ayuda de báscula con campana, y se pasaron a diferentes recipientes de plástico.

Cada una de las muestras se sometió a las 5 etapas detalladas en la tabla 5.

Ensayo Fracción Soluble [W]

A la muestra de suelo pesada añadimos 40 mL de agua destilada con ayuda de dosificador. Acto seguido, dejamos agitando durante 1 hora a temperatura ambiente. Hecho esto, filtramos la muestra con ayuda de papel de filtro y un decantador para luego lo extraído guardarlo en cámara frigorífica.

Ensayo Fracción Intercambiable [CaCl₂]

A la muestra de suelo pesada añadimos 40 mL de CaCl₂ (1M a pH 7) con ayuda de dosificador. Acto seguido, dejamos agitando durante 1 hora a temperatura ambiente. Hecho esto, filtramos la muestra con ayuda de papel de filtro y un decantador. Lo extraído se guarda en cámara frigorífica.

Ensayo Fracción Carbonatada [AA]

A la muestra de suelo pesada añadimos 40 mL de ácido acético con ayuda de dosificador. Acto seguido, dejamos agitando durante 16 horas a temperatura ambiente para luego filtrar la muestra con ayuda de papel de filtro y un decantador. Una vez hecho esto, lo extraído se guardó en cámara frigorífica.

Ensayo Fracción de Óxidos e Hidróxidos metálicos [HA]

A la muestra de suelo pesada añadimos 40 mL de hidroxilamina hidrocioruro (0,5 M) con ayuda de dosificador.

Efectividad de enmiendas en la recuperación de un suelo minero del distrito de 'El Arteal' término municipal de Cuevas del Almanzora (Almería).

Acto seguido, dejamos agitando durante 16 horas a temperatura ambiente para luego filtrar la muestra con ayuda de papel de filtro y un decantador. Una vez hecho esto, lo extraído se guardó en cámara frigorífica.

Ensayo Fracción ligada a Materia orgánica [PAA]

A la muestra de suelo añadimos 10 mL de H_2O_2 (300 mg L^{-1}) y dejamos digerir durante 1 hora a temperatura ambiente.

Después de esto, volver a digerir durante 1 hora más en baño maría de agua a 85°C (con tapones abiertos para reducir el volumen). Luego añadimos 10 mL más de H_2O_2 para dejarlo digerir a 85°C con los tapones cerrados. A continuación, abrimos los tapones y dejamos reducir el volumen a más o menos 1 mL (evitando que llegase al extremo de quedarse como una pasta seca adherida al fondo). Por último, añadir 50 mL de acetato amónico (1 mol L^{-1}) y agitar durante 16 horas a temperatura ambiente, para luego filtrar la muestra con ayuda de papel de filtro y un decantador.

Todas las muestras obtenidas en las distintas etapas, se filtraron ($0.45 \mu\text{m}$), se acidificaron acidificaron (HNO_3 10%) y se guardaron en cámara frigorífica hasta su análisis por ICP-MS.

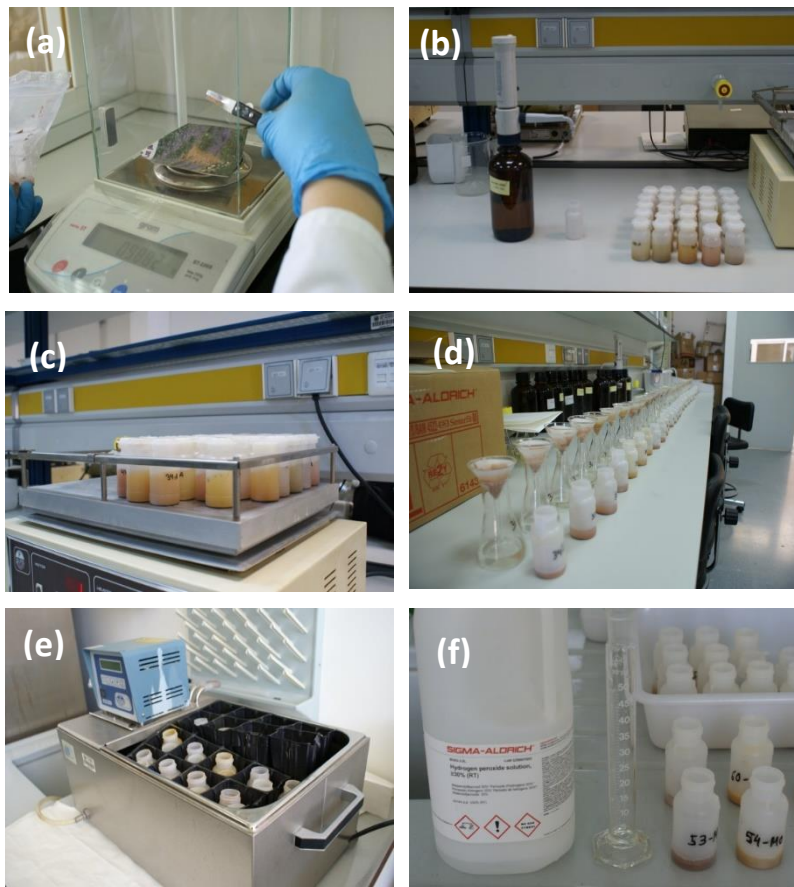


Figura 13. Detalle procedimientos seguido en la extracción secuencial; comunes para todas las fracciones (a, b, c, d) y específicos para extracción de fracción unida a materia orgánica (e, f)

Efectividad de enmiendas en la recuperación de un suelo minero del distrito de ‘El Arteal’ término municipal de Cuevas del Almanzora (Almería).



Figura 14. Preparación de soluciones para análisis en ICP-MS

3.4- ANÁLISIS ESTADÍSTICOS

Los resultados fueron tratados estadísticamente mediante el paquete estadístico SPSS 18 y la hoja de cálculo Excel.

Efectividad de enmiendas en la recuperación de un suelo minero del distrito de ‘El Arteal’ término municipal de Cuevas del Almanzora (Almería).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1- CARACTERÍSTICAS DE SUELOS Y ENMIENDAS

Las propiedades físico-químicas y el contenido total en elementos trazas del suelo contaminado, suelo control y enmiendas se muestran en la tabla 6.

	Lodo Mármol	Compost	Óxido Fe	Suelo contaminado	Suelo control
CaCO₃ (%)	98.2±5	Nd	nd	nd	nd
pH	8.5±0.1	8.7±0.2	7.6±0.1	3.9±0.1	7.2
CE (dS m⁻¹)	2.1±0.1	7.2±0.2	1.7±0.1	40.8 ±1.6	1.3
CO (%)	0.079±0.08	41.2±13	nd	0.84±0.1	1.17
Grava (%)	-	-	-	nd	20
Arena (%)	38±4	-	-	69.7±1.5	43.7
Limo (%)	646±8	-	-	27.3±1.6	38.7
Arcilla (%)	323±7	-	-	3±0.6	16.6
As (mg kg⁻¹)	3.8±0.1	1.3±0.1	28±3	363±18	11.6
Zn (mg kg⁻¹)	7.0±0.1	71±1	499±17	3595±162	28.7
Pb (mg kg⁻¹)	5.1±0.2	17±0.4	3.8±0.2	5489±125	19.6

Tabla 6. Propiedades fisicoquímicas y contenido en As, Pb y Zn en suelo contaminado, suelo control y enmiendas.

El suelo contaminado tiene un pH extremadamente ácido (<4.5 USDA, 1971), conductividad eléctrica (CE) muy alta (>16 dS/m), textura arenosa franca, bajo contenido en carbono orgánico (CO, <1%) y muy alto contenido en elementos traza (tabla 1). Así, los niveles de As superaron en 7 veces, los de Zn en 25 veces y los de Pb en 46 veces el nivel base de los suelos de la provincia de Almería (55 mg As/kg, 121 mg Pb /kg, 145 mg Zn /kg) propuestos por Sierra et al. (2007). El suelo control fue neutro, no salino (CE< 4 dS/m), de textura franca y con contenidos en CO y elementos traza que están dentro del nivel de base estimado para la provincia de Almería.

Efectividad de enmiendas en la recuperación de un suelo minero del distrito de ‘El Arteal’ término municipal de Cuevas del Almanzora (Almería).

El lodo de mármol (LM) tiene un elevado contenido en CaCO₃, pH básico, baja CE y muy bajo contenido en elementos traza. El compost se caracteriza por un elevado contenido en CO, pH básico y CE relativamente alta (>7 dS/m). El Byferrox (BF) está compuesto por un 70% de goethita y un contenido en Zn relativamente elevado.

Elemento	Suelos Agrícolas								PN	AI
	1		2 ₁		2 ₂		3			
	<7	>7	<7	>7	<7	>7	<7	>7		
As	<20		20-30		30-50		>50		>100	>300
Cd	<2	<3	2-3	3-5	3-7	5-10	>7	>10	>15	>30
Co	<20	<50	20-50	50-150	50-100	150-300	>100	>300	>300	>400
Cr	<100		100-250		250-450		>450		>500	>1000
Cu	<50	<100	50-150	100-300	150-300	300-500	>300	>500	>500	>1000
Hg	<1		1-2		2-10		>10		>15	>30
Mo	<10		10-40		40-200		>200		>200	>500
Ni	<40	<50	40-80	50-100	80-200	100-300	>200	>300	>500	>750
Pb	<100	<200	100-250	200-400	250-350	400-500	>350	>500	>1000	>2000
Se	<2		2-5		5-10		>10		>20	>30
Sn	<20		20-50		50-150		>150		>300	>500
Tl	<1		1-3		3-5		>5		>10	>30
Zn	<200	<300	200-300	300-500	300-600	500-1000	>600	>1000	>1000	>3000

1.- Valores máximos permitidos
 2₁- Investigación recomendable
 2₂- Investigación obligatoria
 3.- Tratamiento necesario (obligatorio)
 <7 = pH 5-7 >7 = pH>7
 (Los valores representan concentraciones totales y están expresados en mg/Kg)

PN: Valor de intervención para parques naturales y zonas forestales.
 AI= Valor de intervención para áreas industriales

*Figura 15. Resumen de los umbrales de contaminación propuestos para elementos traza (ppm).
Fuente. Aguilar et al. (1999).*

Según los valores propuestos por la Junta de Andalucía (figura 15), el contenido en elementos traza del suelo supera con creces los niveles permitido para destinar el suelo a uso industrial (situación más “desfavorable”), lo que hace obligatoria su remediación, más aun si quisiésemos destinarlo a uso agrícola.

Efectividad de enmiendas en la recuperación de un suelo minero del distrito de ‘El Arteal’ término municipal de Cuevas del Almanzora (Almería).

4.2- BIOENSAYOS DE EMERGENCIA Y ESTABLECIMIENTO

El ensayo se hizo tal y como viene ilustrado en la figura 16. Para asegurar que no hubiese confusiones con la localización de los diferentes tratamientos, en cada pot se colocaron identificadores con los números de cada tratamiento.

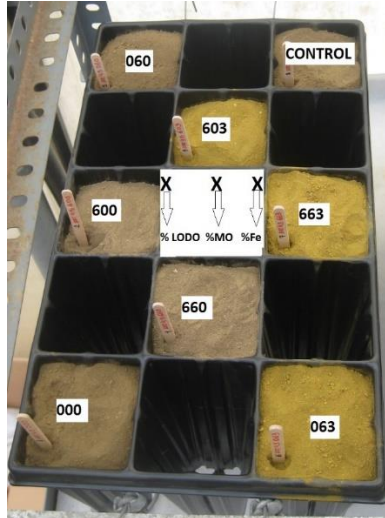


Figura 16. Esquema del bioensayo con lechuga.

En relación al suelo no contaminado, la emergencia fue superior al 40% en todos los tratamientos, alcanzando el 100 % únicamente en los suelos en los que se adicionaron compost (060), lodo de mármol (600) y la mezcla de ambos (660) (tabla 7). Indicando el efecto favorable de la materia orgánica y del lodo de mármol en la emergencia.

Muestra	000	600	060	660	603	063	663	Control
Emergencia (%)	40	100	100	100	40	40	60	100
Índice supervivencia (IS)	0	0	100	100	0	40	60	100

Tabla 7. Porcentaje de emergencia e Índice de supervivencia de *Lactuca sativa, L.*

No obstante, no todas las plantas sobrevivieron. Así, en los tratamientos 000, 600 y 603, aquellos en los que no se incorporó compost (MO), el índice de supervivencia fue cero. Estos resultados están en la línea de los obtenidos por otros autores (González et al., 2013), indicando la importancia de la materia orgánica en la recuperación del suelo. No obstante, las plantas del tratamiento 000 murieron a los 27 días de la plantación, mientras que las de los tratamientos 600 y 603 murieron a los 37 días (tabla 8).

Efectividad de enmiendas en la recuperación de un suelo minero del distrito de ‘El Arteal’ término municipal de Cuevas del Almanzora (Almería).

Días tras plantación	000	600	060	660	603	063	663	Control
14 días	2	5	5	5	2	2	3	5
21 días	1	5	5	5	2	2	3	5
27 días	0	4	5 *	5 *	1	2	3 *	5 *
37 días	0	0	5*	5 *	0	2	3 *	5 *
45 días	0	0	5*	5 *	0	2	3 *	5 *

Tabla 8. Variación del número de plantas que sobreviven a lo largo del tiempo.

(*) A partir de los 27 días, en aquellos tratamientos en donde la planta estaba más desarrollada, para evitar el entorpecimiento del desarrollo de las mismas, dejamos en algunos casos una sola planta (caso de los tratamientos 663) y en otros dos (060,660 y control). Lo que pretendemos representar con el 5 es que todas son viables.

Efectividad de enmiendas en la recuperación de un suelo minero del distrito de ‘El Arteal’ término municipal de Cuevas del Almanzora (Almería).

4.3- CRECIMIENTO Y DESARROLLO DE LA LECHUGA

Al final de la experiencia, la planta establecida en cada pot fue arrancada y los parámetros de crecimiento determinados (tabla 9).

RAÍZ	060	660	063	663	Control
Peso fresco (g)	1.19±0.12	0.964±0.1	0.633±0.05	1.20±0.04	2.45±0.08
Peso seco (g)	0.167±0.001	0.107±0.009	0.057±0.006	0.192±0.019	0.287±0.006
Longitud (mm)	121±6	132±4.04	154 ±6.67	210±21.03	135±4.64
HOJA	060	660	063	663	Control
Peso fresco (g)	3.41±0.1	2.89±0.08	1.66±0.09	4.06±0.5	7.82±0.3
Peso seco (g)	1.15±0.12	0.840±0.075	0.230±0.04	1.25±0.16	1.47±0.06
Longitud (mm)	40.3±5.1	37.8±3.4	30.9±4.3	44.5±4.47	137±6.97

Tabla 9. Parámetros de crecimiento de la lechuga.

En la raíz, domina el control para el peso fresco y seco pero en la longitud es el tratamiento 663 quien tiene mayor longitud de todas las muestras determinadas. En la hoja, sin embargo, es el control quien tiene los mayores valores en los diferentes parámetros.

La raíz de la lechuga control presentó el mayor peso fresco y seco, sin embargo las mayores longitudes se observaron en el tratamiento 663. En el caso de la parte aérea, fue la lechuga control la que presentó el mayor peso y longitud.

De acuerdo con estos datos, el tratamiento que más favoreció el crecimiento de la lechuga en el suelo contaminado fue el 663 (mayor peso fresco y seco de las raíces y de las hojas), seguido de los tratamientos 060, 066 y 063 (figura 17).

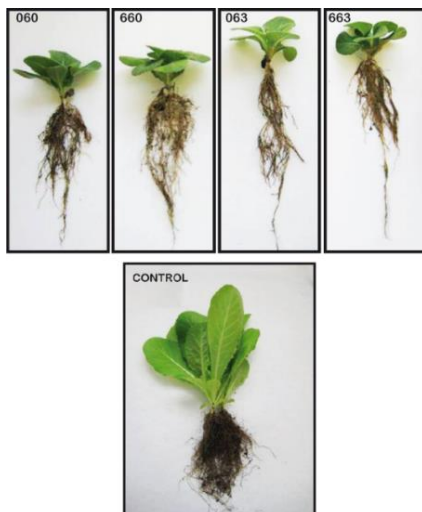


Figura 17. Plantas de lechuga al final de la experiencia.

Efectividad de enmiendas en la recuperación de un suelo minero del distrito de 'El Arteal' término municipal de Cuevas del Almanzora (Almería).

Lo más apropiado para el cultivo, como lo demuestra el control, es que la densidad de raicillas sea muy grande y con relativamente escasa longitud para explorar la superficie del suelo que es donde se concentran los nutrientes. El tratamiento 663 es el que mantiene, después del control, mejor relación entre ambas partes de la planta.

Debido a que los distintos contaminantes y enmiendas pueden modificar estos parámetros, vamos a comparar el crecimiento de la raíz, de la hoja y de la planta en su conjunto con respecto al control (figura 18).

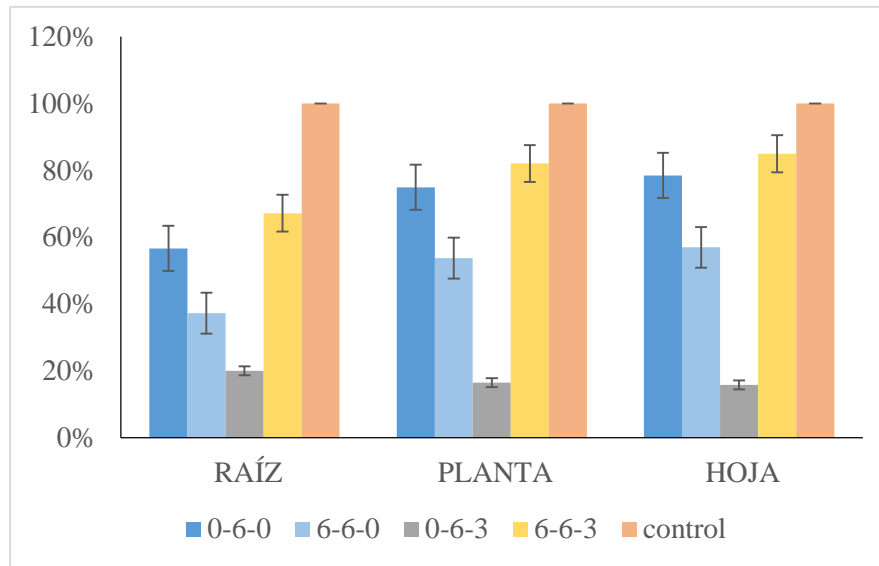


Figura 18. Parámetros del crecimiento de las plantas de lechuga.

Con respecto al porcentaje de peso seco de la hoja y de la planta, ninguno de los tratamientos alcanzó el máximo establecido por el control, aunque los tratamientos que incluye sólo compost (060), compost y CaCO_3 (660), y las tres enmiendas (663) dieron relativamente buenos resultados (hasta de un 80% del control).

Para el crecimiento de la raíz se repiten las conclusiones anteriores; ninguno es tan eficaz como el control aunque los tratamientos 663 y la 060 son los que presentan mejores resultados.

4.4- CONCENTRACIÓN DE METALES EN RAÍZ Y HOJA

4.4.1. Factor de Translocación y Factor de Bioconcentración

La translocación de metales de la raíz a la hoja, fue medida usando el factor de translocación ($FT = Ch/Cr$), donde Ch y Cr son la concentración de metales (mg/kg) en la hoja y en la raíz respectivamente. Un factor de translocación ($FT > 1$) indica que la planta transloca metales eficazmente desde la raíz a la hoja (Baker y Brooks, 1989).

Tanto el arsénico, como el plomo y el zinc (figura 19) se acumulan en la raíz en mayor proporción que en la hoja. Los valores de FT son siempre < 1 , indicando una baja translocación de metales de la raíz a hoja. No obstante, comparando entre metales, vemos que el Zn es el elemento más fácilmente transportable, seguido del Pb y de As [$FT_{Zn} > FT_{Pb} > FT_{As}$].

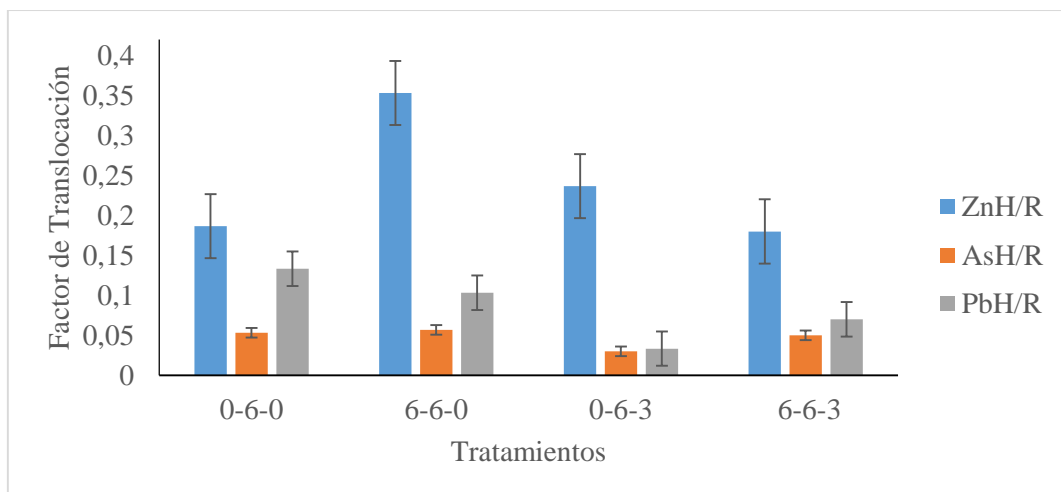


Figura 19. Factor de Translocación según los diferentes tratamientos.

Si representamos el factor de translocación frente a la concentración de metales en la raíz obtenemos que los factores de translocación del As (figura 20) y Pb (figura 21) están correlacionados negativamente con sus concentraciones en la raíz. En el caso del Zn (figura 22) esta correlación también es negativa, aunque pasado un umbral de Zn en la raíz el factor de transferencia se incrementa, tal y como reflejan los siguientes gráficos:

Efectividad de enmiendas en la recuperación de un suelo minero del distrito de 'El Arteal' término municipal de Cuevas del Almanzora (Almería).

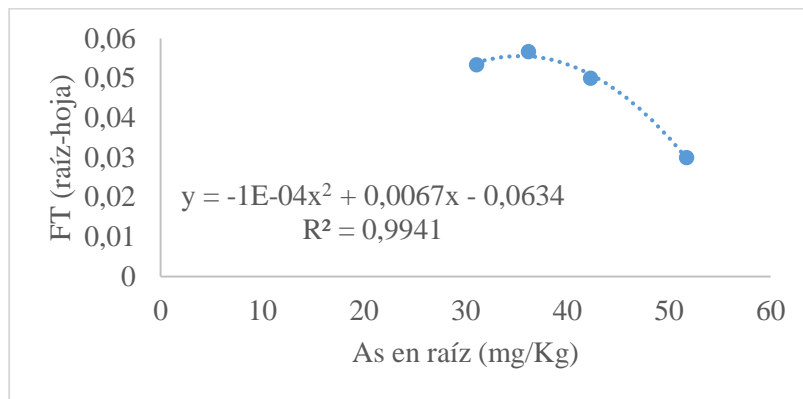


Figura 20. Relación entre el factor de translocación y la concentración de As en la raíz.

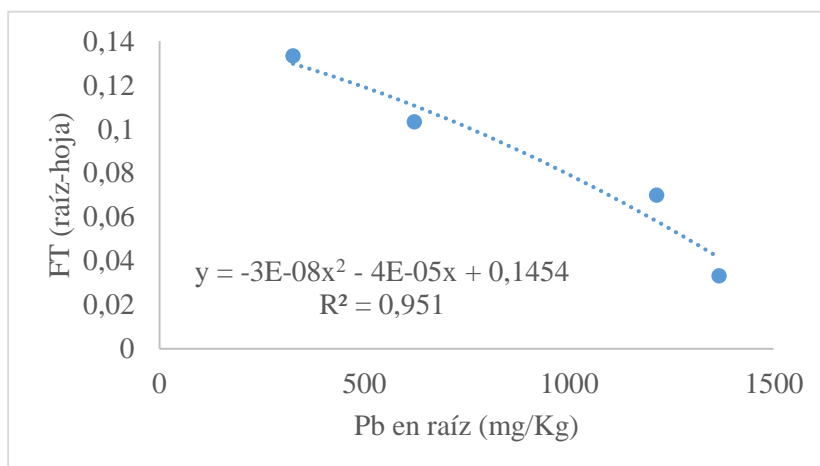


Figura 21. Relación entre el factor de translocación y la concentración de Pb en la raíz.

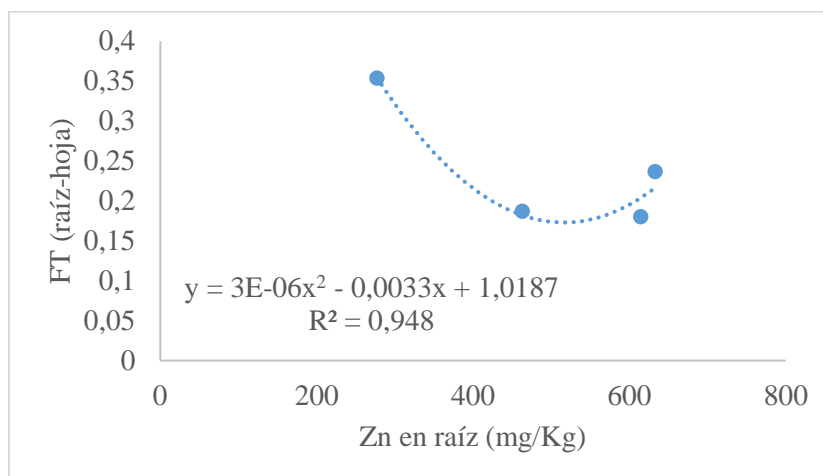


Figura 22. Relación entre el factor de translocación y la concentración de Zn en la raíz.

Efectividad de enmiendas en la recuperación de un suelo minero del distrito de 'El Arteal' término municipal de Cuevas del Almanzora (Almería).

El factor de Bioconcentración (FB), se define como $FB=Ch/Cs$, siendo Ch la concentración del metal en la hoja y Cs la concentración del metal en el suelo, ambos en mg/kg (Elekes y Busuioc, 2010). Este factor presenta siempre valores inferiores < 1 , con un orden similar ($Zn>Pb>As$) al encontrado para el factor de translocación (figura 23).

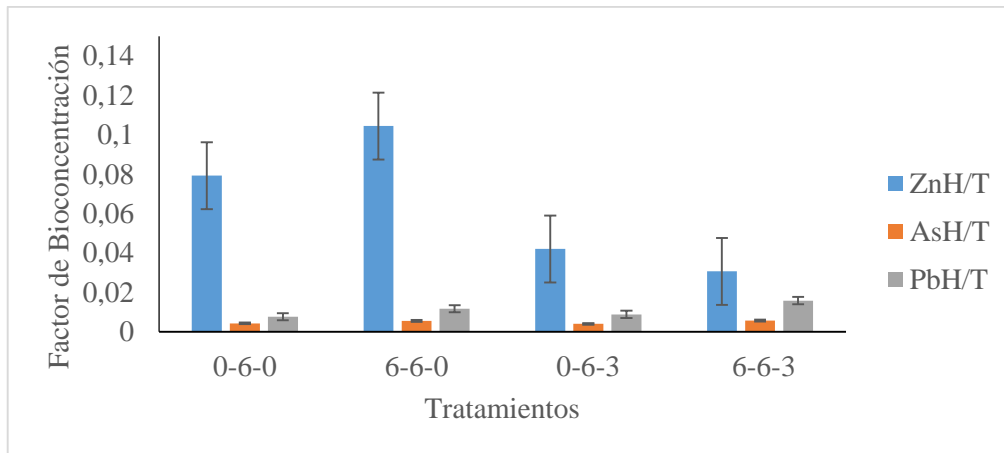


Figura 23. Factor de Bioconcentración según los diferentes tratamientos.

Si hacemos un análisis de componentes principales (tabla 10) incluyendo la cantidad añadida de lodo de marmol (LM) y hierro (BF), la cantidad de elemento acumulado en la raíz y hoja y el factor de translocación, así como el porcentaje de crecimiento de la hoja (%PSH) y raíz (%PSR), estos parámetros se agrupan en tres factores.

El factor 1 (F1) explica el 48% de la varianza e indica que la adicción de Fe (BF) tiende a aumentar la concentración de Zn en la raíz y hoja, así como la concentración de As y Pb en la raíz, al tiempo que disminuye el factor de translocación del As y del Pb, lo que justifica que en este factor no se incluyan las concentraciones de As ni Pb en hoja. Este comportamiento se traduce en una disminución del desarrollo de la hoja y raíz con respecto al control (menores valores de %PSH y %PSR).

El segundo factor (F2) explica el 27% de la varianza e indica que el lodo de mármol (LM) incrementa la translocación del Pb y As de la raíz a la hoja, disminuyendo la concentración de As y Pb en la raíz, al tiempo que incrementa el desarrollo de la planta; lo que sugiere que es la concentración de As y Pb en la raíz la que fundamentalmente limita el desarrollo de la planta.

**Efectividad de enmiendas en la recuperación de un suelo minero del distrito de ‘El Arteal’
término municipal de Cuevas del Almanzora (Almería).**

	Factores		
	F1	F2	F3
%LM		0.956	
%BF	0.920		
%PSH	-0.618	0.465	0.585
%PSR	-0.432	0.446	0.736
ZnR	0.736		0.630
ZnH	0.912		
ZnH/ZnR			-0.955
AsR	0.949		
AsH		0.890	
AsH/AsR	-0.762	0.529	
PbR	0.976		
PbH		0.937	
PbH/PbR	-0.959		
% Varianza acumulada	48%	75%	94%

Tabla 10. Análisis de componentes principales incluyendo LM, BF, %PSH, %PSR, concentración de As, Pb y Zn en la raíz, hoja y factor de translocación. Solo se consideran los pesos > 0.4

El tercer factor (F3) explica el 19% de la varianza e indica que cuanto mayor sea el desarrollo de la planta, más Zn se acumula en la raíz y menor es la translocación hacia las hojas, lo que indica que el Zn no afecta de forma considerable al desarrollo de la planta y que es el propio desarrollo de la planta el que condiciona su acumulación en planta.

Como ya hemos mencionado, la concentración de elementos tóxicos en la raíz parece ser la responsable de la disminución del desarrollo de la planta. Al acumularse los elementos tóxicos en la raíz, éstos afectan a su desarrollo, limitando la nutrición y, por extensión, el desarrollo de la parte aérea.

Efectividad de enmiendas en la recuperación de un suelo minero del distrito de ‘El Arteal’ término municipal de Cuevas del Almanzora (Almería).

4.4.2. *Enmiendas y concentración de metales en las hojas de lechuga*

Las enmiendas no son capaces de reducir la concentración de Pb y, en algunos casos, de As en la hoja hasta niveles saludables (1.5 mg As kg⁻¹, y 0.71 mg Pb kg⁻¹) (tabla 11).

Valor medio (mg/kg)	Tratamientos				Control	Rango en lechugas saludables
	060	660	063	663		
Zn	84.9	98.23	142.3	110.4	51.47	33-196 ^a
As	1.59	2.03	1.49	2.09	0.51	0.02-1.5 ^b
Pb	42.36	64.76	48.91	87.27	0.66	0.28-0.71 ^b

Tabla 11. Valores medios de las concentraciones de elementos traza en las hojas de lechuga en el suelo control y suelos enmendados. a. Mills y Jones (1996). b. Mench y Baize (2004).

La concentración de Zn en las hojas (figura 24) está dentro del rango de las lechugas saludables y por tanto no es fitotóxico. Por el contrario el As (figura 25) y Pb (figura 26) exceden el rango fijado en uno o más de los suelos enmendados. Si comparamos estos factores con respecto al rango máximo de tolerancia de estos elementos en las lechugas, la concentración de arsénico se supera muy poco, sólo los tratamiento 660 y 663 superan claramente dicho valor (figura 26).

En el caso del Pb todas las tratamientos exceden el límite establecido, superándolo en casi 60 veces en el tratamiento 660 y en hasta 123 veces en el tratamiento 663 (figura 26). Estos resultados sugieren que el Pb es el principal contaminante de estos suelos, presentando una alta biodisponibilidad.

Ninguno de los tratamientos estudiados en el presente trabajo fue capaz de bajar las concentraciones de Pb en planta hasta niveles saludables establecidos en bibliografía (Mench y Baize, 2004).

Efectividad de enmiendas en la recuperación de un suelo minero del distrito de 'El Arteal' término municipal de Cuevas del Almanzora (Almería).

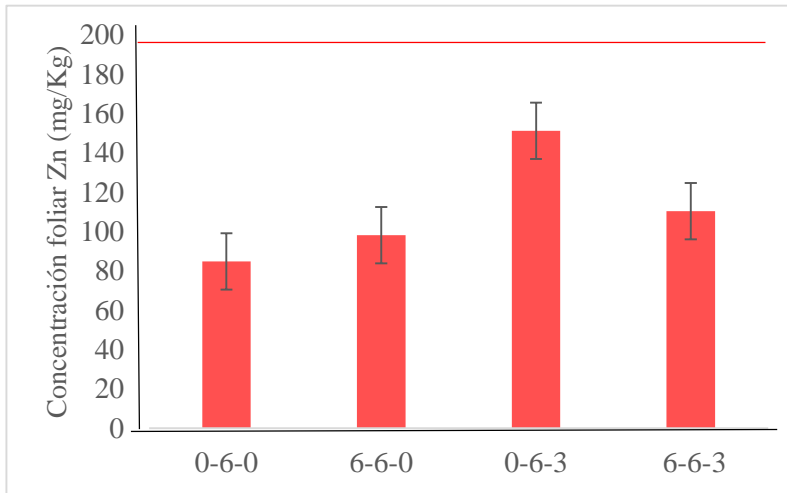


Figura 24. Concentración foliar de Zn según los diferentes tratamientos.

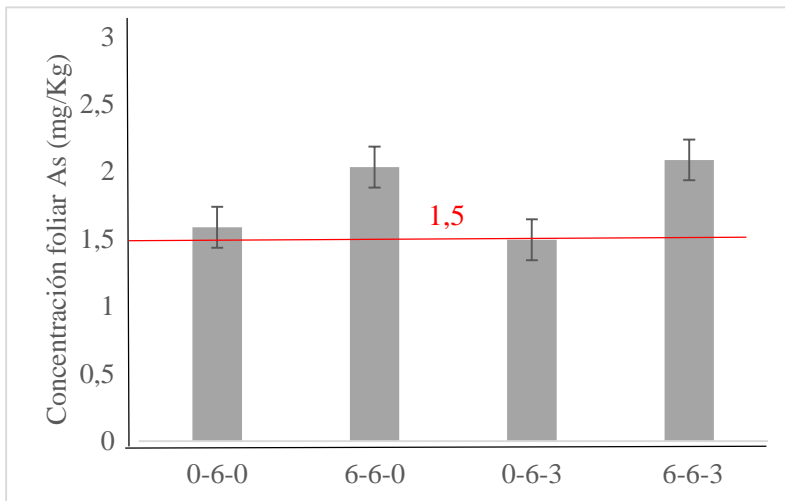


Figura 25. Concentración foliar de As según los diferentes tratamientos.

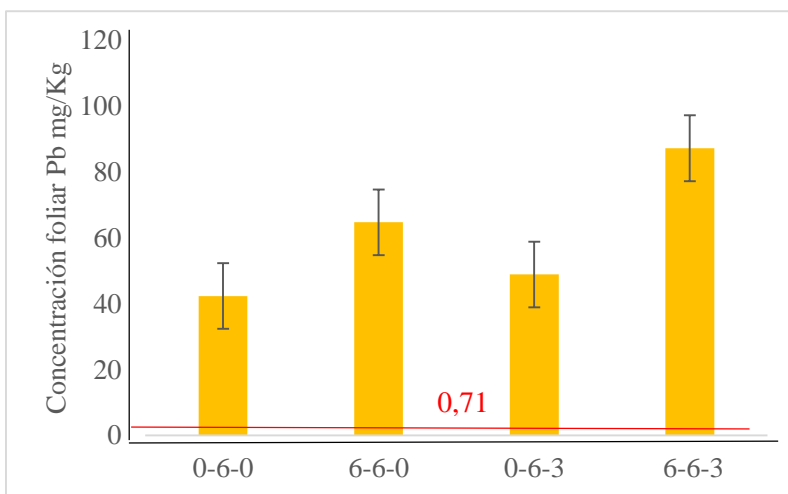


Figura 26. Concentración foliar de Pb según los diferentes tratamientos.

3.5. ESPECIACIÓN QUÍMICA

4.5.1. Zn

En el suelo al final de la experiencia, la mayor fracción de Zn (figura 27) fue la reducible (extraída con hidroxilamina y clorhídrico, HA y presumiblemente unida a oxihidróxidos), seguida de la fracción soluble en ácidos (extraíble con ácido acético, AA y presumiblemente ligada a carbonatos) y de la fracción oxidable (extraída con H₂O₂-acetato amónico, PAA y presumiblemente unida a la materia orgánica), siendo minoritarias las fracciones solubles (extraída con agua, W) y cambiables (extraídas con CaCl₂).

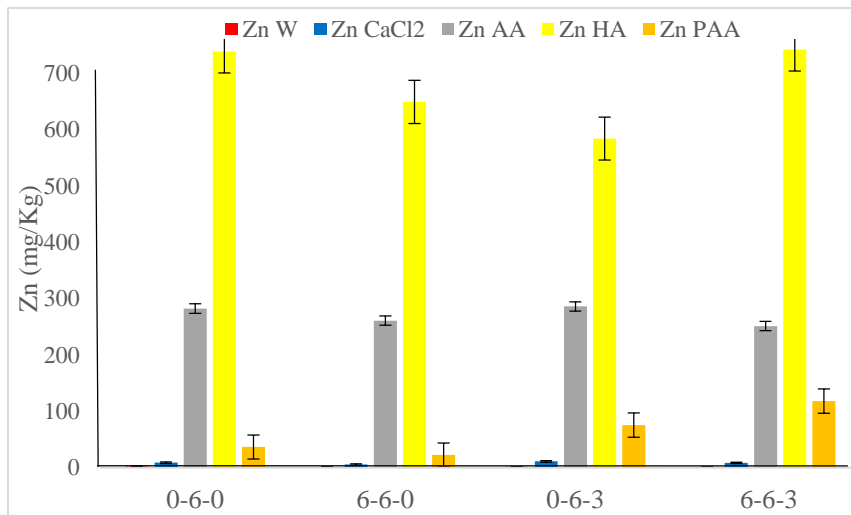


Figura 27 Valores medios y desviación estándar de Zn extraído con los distintos reactantes en los diferentes tratamientos.

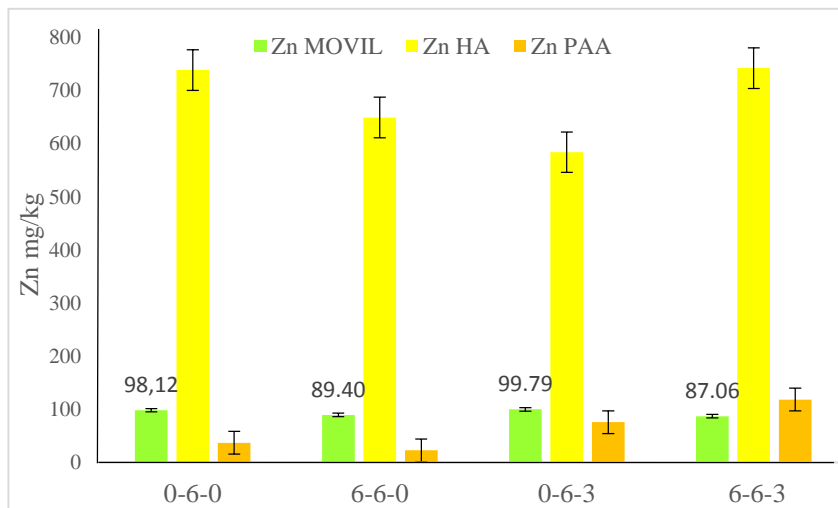


Figura 28. Valores medios y desviación estándar de la fracción móvil, reducible y unida a la materia orgánica del Zn en los diferentes tratamientos.

Efectividad de enmiendas en la recuperación de un suelo minero del distrito de 'El Arteal' término municipal de Cuevas del Almanzora (Almería).

En cualquier caso, la fracción de Zn unida a oxihidróxidos es no biodisponible, mientras que la fracción biodisponible (suma de soluble en agua + cambiable + extraída con acético) es similar en todos los tratamientos (figura 28) y no supera el valor de 100 mg/kg, de ahí que ninguna de las lechugas establecidas supere los relativamente elevados límites de las lechugas saludables (Mills y Jones, 1996).

4.5.2 As.

En el caso del arsénico, la fracción unida a los oxihidróxidos es la mayoritaria, representando las otras fracciones una escasa proporción (figura 29).

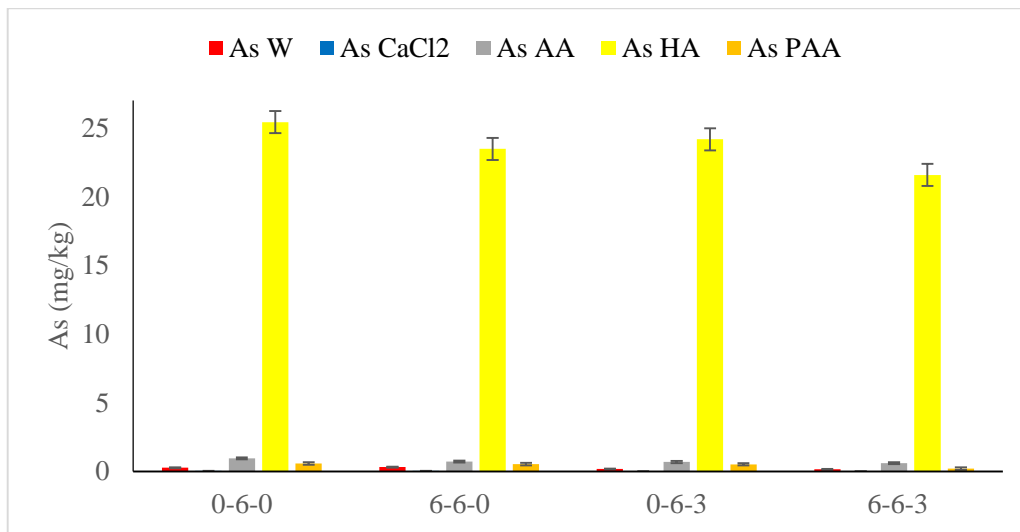


Figura 29. Valores medios y desviación estándar de As extraído con los distintos reactantes en los distintos tratamientos.

Entre todos los tratamientos, es el (060) el que, presenta un mayor porcentaje de la fracción móvil (figura 30), debido a que la adicción de compost según Mench et al. (2003) puede movilizar el As. Sin embargo, el tratamiento (663) presenta el menor porcentaje de fracción móvil, debido a que tanto los carbonatos, mediante precipitación de arseniatos cálcicos (Hartley et al. 2004), así como la adicción de Fe reducen su movilidad (Kim et al. 2003; Hartley et al. 2004) y fitotoxicidad (Warren y Alloway, 2003).

Efectividad de enmiendas en la recuperación de un suelo minero del distrito de 'El Arteal' término municipal de Cuevas del Almanzora (Almería).

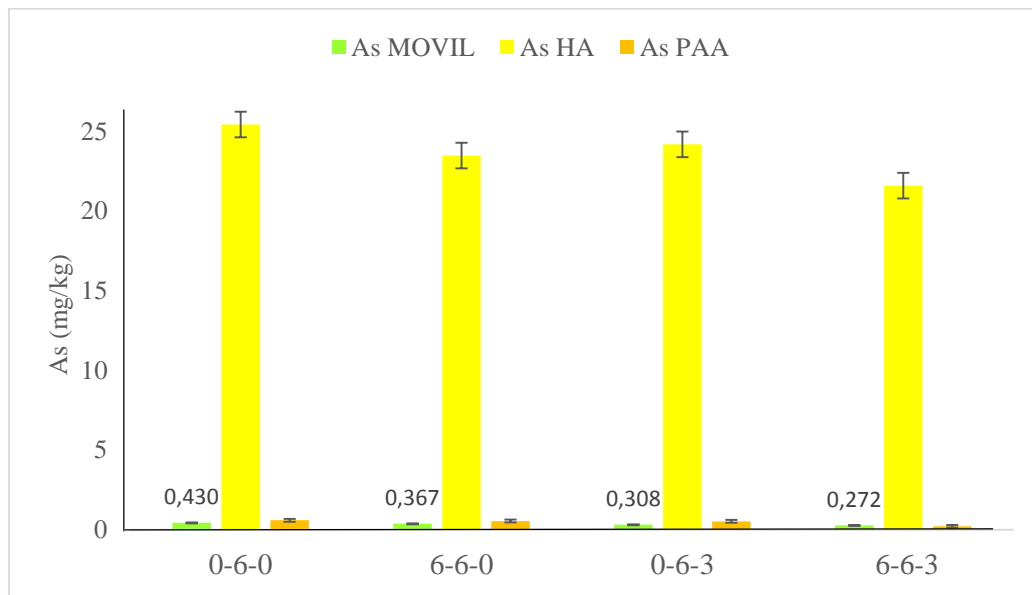


Figura 30. Fracción móvil, reducible y unida a la materia orgánica para el As según los diferentes tratamientos.

4.5.3. Pb.

En el caso del plomo, son las formas inmóviles (unida a los óxidos y a la materia orgánica) las que predominan en todos los casos (figura 31).

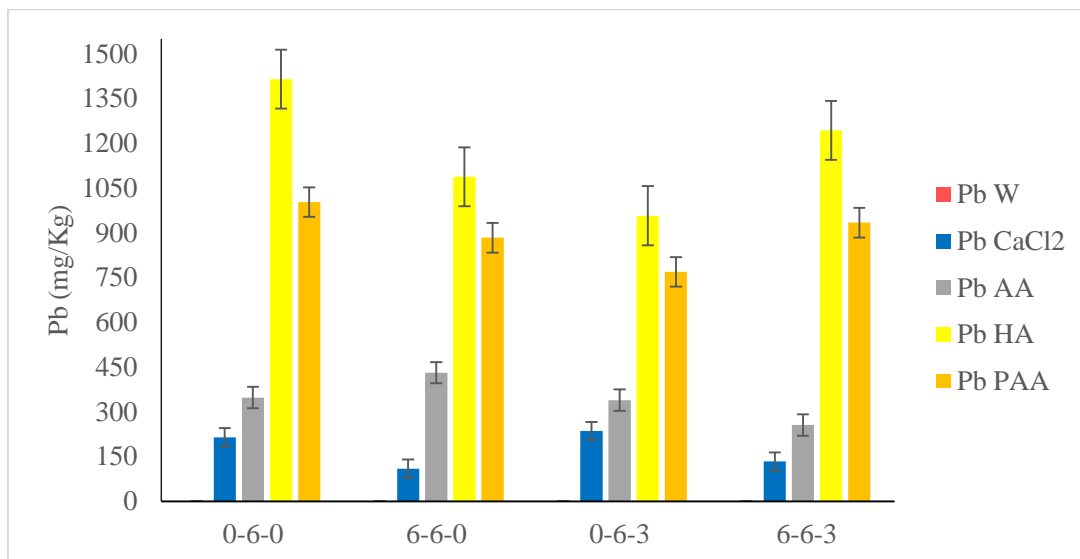


Figura 31. Valores medios y desviación estándar de Pb extraído con los distintos reactantes en los distintos tratamientos.

El tratamiento (663) fue el más efectivo en reducir las formas móviles (figura 32), de ahí que diese lugar al mayor desarrollo de la lechuga, mientras que los demás tratamientos dieron valores superiores a 180 mg/kg.

Efectividad de enmiendas en la recuperación de un suelo minero del distrito de 'El Arteal' término municipal de Cuevas del Almanzora (Almería).

En cualquier caso, en todos los tratamientos la concentración de Pb biodisponible fue muy elevada, lo que unido a que su elevada toxicidad hace que su concentración en hoja tenga que ser relativamente elevada, dio como resultado una concentración de Pb en hoja muy superior al límite establecido por Mills y Jones (1996) y Mench y Baize (2004) para las lechugas saludables.

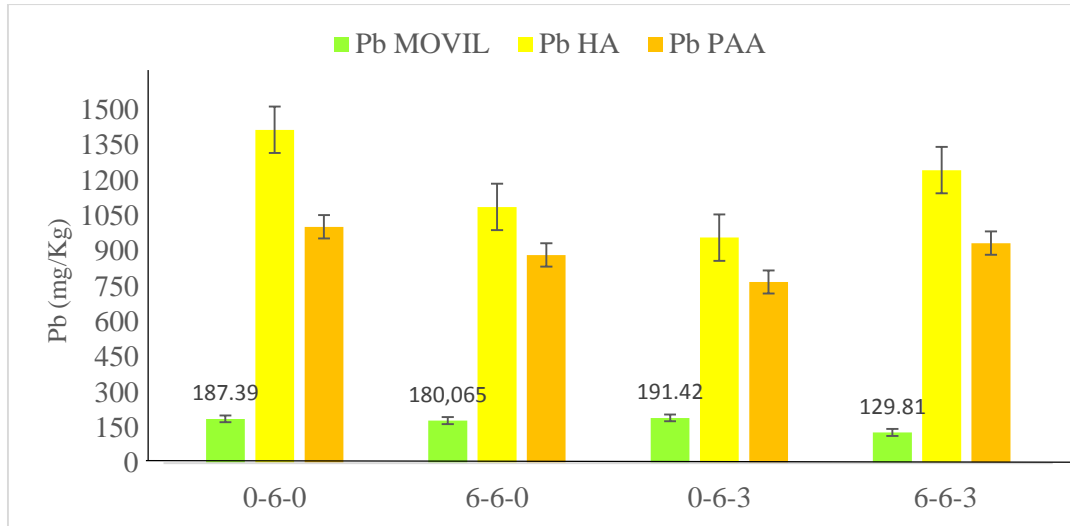


Figura 32. Fracción móvil, reducible y unida a la materia orgánica para el Pb según los diferentes tratamientos.

Si representamos la concentración de la fracción biodisponible de los elementos potencialmente tóxicos con respecto a la concentración total en el suelo (figura 33), vemos que en los tratamientos (000, 600, 603), donde la lechuga no se estableció, estas proporciones son muy elevadas, lo que sugiere que las concentraciones biodisponibles fueron las que condicionaron el crecimiento de la lechuga. En cualquier caso, aunque en algunos tratamientos las lechugas llegaron a desarrollarse, las elevadas concentraciones de Pb biodisponible dieron lugar a una concentración de Pb en hoja que imposibilitan su uso para consumo humano. Por tanto, la restauración de estos suelos altamente contaminados en ningún caso debería ir dirigida a su utilización como suelos agrícolas.

Efectividad de enmiendas en la recuperación de un suelo minero del distrito de ‘El Arteal’ término municipal de Cuevas del Almanzora (Almería).

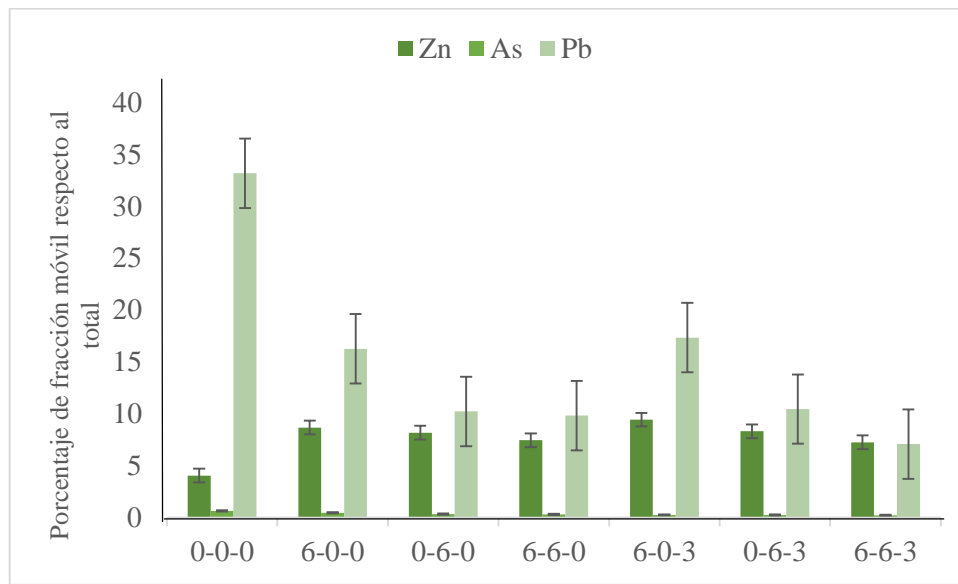


Figura 33. Concentración de la fracción móvil con respecto a la concentración total en el suelo.

CONCLUSIONES

- 1.- El suelo utilizado en nuestro estudio presenta una contaminación debida mayoritariamente a As, Pb y Zn superando los valores de fondo de la provincia de Almería.
- 2.- De las enmiendas utilizadas la que tiene una mayor importancia en el establecimiento de la lechuga es el compost. En los tratamientos que no llevan esta enmienda, la lechuga germinó pero no llegó a establecerse.
- 3.- Los metales, en las lechugas establecidas, se acumulan fundamentalmente en la raíz e impiden el desarrollo de la planta y producción de biomasa. Tanto el factor de translocación como el de bioacumulación son inferior a la unidad, en todos los tratamientos. No obstante siguen esta serie: FT Zn>FT Pb>FT As y FB Zn> FB Pb> FB As.
- 4.- De los tres metales estudiados, el Zn es el que no supera los valores establecidos para la lechuga saludable mientras que el As y sobre todo Pb, son los responsables de la toxicidad de las hojas de lechuga.
- 5.- El porcentaje de la fracción móvil con respecto a la concentración total en el suelo, una vez que ha terminado la experiencia, es mayoritario en aquellos tratamientos donde la lechuga no se estableció y minoritario en el tratamiento 663 pudiéndonos indicar que es la combinación de enmiendas más efectiva, aunque como hemos indicado anteriormente, la concentración foliar de Pb en las lechugas es muy elevada.

BIBLIOGRAFIA

Aguilar J, Dorronsoro C, Galán E, Gómez JL (1999). Criterios y Estándares para declarar un suelo contaminado en Andalucía y la metodología y técnicas de toma de muestras y análisis para su investigación. Conserjería de Medio Ambiente: Junta de Andalucía (www.juntadeandalucia.es).

Arnich N, Lanhers MC, Laurensot F, Podor R, Montiel A, Burnel D (2003). In vitro and in vivo studies of lead immobilization by synthetic hydroxyapatite. *Environ Pollut* 124 (1), 139–149.

Baker AJM, Brooks RR (1989). Terrestrial higher plants which hyper accumulate metallic elements-a review of their distribution, ecology and phytochemistry. *Biorecovery*, 1: 81-126.

Blum WEH (1988). Problems of Soil Conservation. Nature and environment series No. 39, Council of Europe, Strasbourg, France.

Cao RX, Ma LQ (2004). Effects of compost and phosphate on plant arsenic accumulation from soils near pressure-treated wood. *Environ Pollut* 132 (3), 435–442.

Cao RX, Ma LQ, Chen M, Singh SP, Harris WG (2003). Phosphate-induced metal immobilization in a contaminated site. *Environ Pollut* 122 (1), 19–28.

Chiu VQ, Hering JG (2000). Arsenic adsorption and oxidation at manganite surfaces. 1. Method for simultaneous determination of adsorbed and dissolved arsenic species. *Environ Sci Technol* 34, 2029–2034.

Ciccu R, Ghiani M, Serci A, Fadda S, Peretti R, Zucca A (2003). Heavy metal immobilization in the mining-contaminated soils using various industrial wastes. *Minerals Engineering* 16, 187–192.

Collado D (2001). Movilización de contaminantes en el terreno a partir de suelos contamiandos. Tesis de la Universidad de Granada.

Collado Fernández DM, Navarro Flores A, Font Cisteró X (2000). Evaluación de la movilidad de los metales pesados en el acuífero deltaico del río Almanzora (Almería) mediante ensayos de campo y de laboratorio. *Minería, Industria y Medio Ambiente en la Cuenca Mediterránea*, 55-66.

Del Moral F, González V, García I, Sánchez J.A, de Haro S and Simón M (2010). Effect of organic and inorganic residues on the solubility of trace elements and phytotoxicity of mining waste. *Fresenius Environ. Bull.* 19 – No 9b, 2071- 2076.

Elekes CC, Busuioc G, Ionita G (2010) The Bioaccumulation of Some Heavy Metals in the Fruiting Body of Wild Growing Mushrooms. *Plant Sciences.* 103-482-810 (*Last edited on [2010/09/24 09:36:03 GMT-6](#)*).

Fitz WJ, Wenzel WW (2002). Arsenic transformations in the soil rhizosphereplant system: fundamentals and potential application to phytoremediation. *Journal of Biotechnology* 99 (3), 259–278.

Galán, E. (2000). The role of clay minerals in removing and immobilising heavy metals from contaminated soils. In “Proceedings of the 1st Latin American Clay Conference”, vol. 1, C. Gomes, ed. Funchal, 351-361.

Galán E (2003). Aportaciones de la mineralogía a la evaluación y tratamientos de suelos y sedimentos contaminados por elementos traza. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 26, 1-28.

Galán E, Fernández-Caliani J.C, González I, Aparicio P, Romero A (2008). Influence of geological setting on geochemical baselines of trace elements in soils. Application to soils of south-west Spain. *Journal of Geochemical Exploration*, 98, 89-106.

García I, Dorronsoro C (2013). Contaminación por metales pesados. En: Página profesional de Carlos Dorronsoro Fernández.
<http://edafologia.net/conta/tema15/introd.htm>

García-Sánchez A, Álvarez-Ayuso E, Rodríguez-Martín F (2002). Sorption of As (V) by some oxyhydroxides and clay minerals. Application to its immobilisation in two polluted mining soils. *Clay Miner.* 37 (1), 187–194.

Garrido F, Illera V, García-González MT (2005). Effect of the addition of gypsum- and lime-rich industrial by-products on Cd, Cu and Pb availability and leachability in metal-spiked acid soils, *Appl. Geochem.* 20, 397–408.

Geebelen W (2002). Remediation of Pb contaminated soils by phytoextraction and amendment induced immobilization: biological aspects. PhD thesis. Faculty of Sciences, Limburgs Universitair Centrum, Diepenbeek, Belgium.

Geebelen W, Adriano DC, van der Lelie D, Mench M, Carleer R, Clijsters H, Vangronsveld J (2002). Selected bioavailability assays to test the efficacy of amendment-induced immobilisation of lead in soils. *Plant Soil* 249, 217–228.

González V (2012). Nivel de contaminación toxicidad y recuperación de suelos contaminados por actividades mineras en la provincia de Almería. Tesis Doctoral Universidad de Almería, 230 pp.

González V, Simón M, García I, Sánchez JA, Del Moral F (2013). Effectiveness of amendments to restore metal-polluted soil functions using *Lactuca sativa* L. bioassays. *J. Soils sediments*. DOI 10.1007/s11368-013-0701-7.

Gräfe M, Eick MJ, Grossl PR, Saunders AM (2002). Adsorption of arsenate and arsenite on ferrihydrite in the presence and absence of dissolved organic carbon, *J. Environ. Qual.* 31, 1115-1123.

Hartley W, Edwards R, Lepp NW (2004). Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide-amended contaminated soils as evaluated by short and long-term leaching tests, *Environ. Pollut.* 131, 495–504.

Hettiarachchi, GM, Pierzynski GM, Ransom MD (2001). In situ stabilization of soil lead using phosphorus. *J. Environ. Qual.* 30 (4), 1214–1221.

Iskandar IK, Adriano DC (1997). Remediation of soils contaminated with metals a review of current practices in the USA. In: Iskandar, I.K., Adriano, D.C. (Eds.), *Remediation of soils contaminated with metals*. Science Reviews, Northwood, UK, pp. 1 – 26.

Kabata-Pendias A, Pendias H (2001). *Trace elements in soils and plant* (3 edition) CRC Press. Boca Raton, Florida, 412 pp

Kiekens L (1995). Zinc, in: Alloway, B.J (Ed.), *Heavy metals in Soils*, 2nd. Blackie Academic & Professional, Glasgow, UK, 284-305.

Kim JY, Davis AP, Kim KW (2003). Stabilization of available arsenic in highly contaminated mine tailing using iron, *Environ. Sci. Technol.* 37, 189-195.

Kingston HM, Jassie LB (1986). Microwave energy for acid decomposition at elevated temperatures and pressures using biological and botanical samples, *Anal. Chem.* 58, 2534–2541.

Efectividad de enmiendas en la recuperación de un suelo minero del distrito de ‘El Arteal’ término municipal de Cuevas del Almanzora (Almería).

Knox AS, Seaman JC, Mench MJ, Vangronsveld J (2000). Remediation of metal- and radionuclides-contaminated soils by in situ stabilization techniques. In: Iskandar, I.K. (Ed.), *Environmental Restoration of Metals-Contaminated Soils*. Lewis Publishers, New York, 21– 60.

Lee SH, Lee JS, Choi YJ, Kim JG (2009). In situ stabilization of cadmium-, lead-and zinc-contaminated soil using various amendments. *Chemosphere* 77, 1069-1075.

Macías F (1993). Contaminación de Suelos: Algunos hechos y perspectivas. En Roque Ortiz (Eds). *Problemática Geoambiental y Desarrollo*, 53-74.

Macías F (1996). Mecanismos de Amortiguación de Ácidos: Aplicación a la determinación de las Cargas Críticas de Acidez de Suelos. XIII Congreso Latinoamericano. Brasil. Aguas de Lindoia.

Marañés A, Sánchez JA, De Haro S, Sánchez ST, Lozano FJ (1998). *Análisis de suelos. Metodología e interpretación*.

Martín F, Simón M, García I, Bouza P, Dorronsoro C, Aguilar J (2003), Efecto del encalado en suelos contaminados por lodos piriticos. *Edafología* 10-2, 177-103.

Martínez CE, Motto HL (2000). Solubility of lead, zinc and copper added to mineral soils, *Environ. Pollut.*, 107, 153-158.

Mench M, Baize D (2004). Contamination des sols et des nos aliments d´origine végétale par les éléments en traces. *Courrier de l´Environnement de l´INRA* 52, 31–56.

Mench M, Bussiere S, Boisson J, Castaing E, Vangronsveld J, Ruttents A, De Koe T, Bleeker P, Assuncao A, Manceau A (2003). Progress in remediation and revegetation of the barren Jales gold mine spoil after in situ treatment. *Plant Soil* 249, 187–202.

Mench M, Vangronsveld J, Clijsters H, Lepp NW, Edwards R (2000). In situ metal immobilisation and phytostabilisation of contaminated soils. In: Terry, N., Banuelos, G. (Eds.), *Phytoremediation of contaminated soil and water*. Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, USA.

Mills HA, Jones JB (1996). *Plant Analysis Handbook II. A Practical Sampling, Preparation, Analysis, and Interpretation Guide*. Micro-Macro Publishing, Athens, GA.

Moreno T, Oldroyd A, MacDonald I, Gibbons W (2007). Preferential fractionating of trace metals-metalloids into PM10 resuspended from contaminated gold mine tailings at Rodalquilar, Spain, *Water Air Soil Pollut* 179, 93-105.

Moreno Grau S, Cascales Pujalte JA, Martínez García M J, Angosto JM, Moreno J, Bayo J, García Sánchez A, Moreno Clavel J. (2002). Relationships between levels of lead, cadmium, zinc, and copper in soil and settleable particulate matter in Cartagena (Spain). *Water Air, & Soil pollution*, 137, 365-383.

Ownby DR, Galvan KA, Lydy MJ (2005). Lead and zinc bioavailability to *Eisenia fetida* after phosphorus amendment to repository soils. *Environ. Pollut.* 136, 315–321.

Plant JA, Raiswell R (1983). Principles of environmental chemistry. En: Thornton I (Ed). *Applied Environmental Geochemistry*. 1-39. Academic Press. Londres.

Porta J, López-Acevedo M, Rodríguez R (1986). Técnicas y experimentos en edafología. Colegio Oficial de Ingenieros Agrónomos de Cataluña. Lérida.

Porter SK, Scheckel KG, Impellitteri CA, Ryan JA (2004). Toxic metals in the environment: thermodynamic considerations for possible immobilization strategies for Pb, Cd, As and Hg. *Critical Reviews, Environ. Sci. Technol.* 34, 495-604.

Raicevic S, Kaludjerovic-Radoicic T, Zouboulis AI (2005). In situ stabilization of toxic metals in polluted soils using phosphates: theoretical prediction and experimental verification. *J. Hazard. Mater.* 117 (1), 41–53.

Sah RN, Miller RO (1992). Spontaneous reaction for acid dissolution of biological tissues in closed vessels, *Anal. Chem.* 64, 230–233.

Sanchez-Monedero MA, Mondini C, de Nobili M, Leita L, Roig A (2004). Land application of biosolids. Soil response to different stabilization degree of the treated organic matter. *Waste Manage* 24, 325–332.

Scheckel KG, Ryan JA (2003). In vitro formation of pyromorphite via reaction of Pb sources with soft-drink phosphoric acid. *Sci. Total Environ.* 302, 253–265.

Selinus O, Alloway BJ, Centeno JA, Finkelman RB, Fuge R, Lindh U, Smedley P (2005). *Essentials of Medical Geology. Impacts of the natural environment on public health.* Elsevier Academic Pres.

Shi Z, Erickson LE (2001). Mathematical model development and simulation of in situ stabilization in lead-contaminated soils. *J. Hazard. Mater.* 87 (1–3), 99–116.

Shiralipour A, Ma L, Cao R (2002). Effects of compost on arsenic leachability in soils and arsenic uptake by a fern. Florida Centre for Solid Hazardous Waste Management, State University System of Florida, Gainesville, Florida. Report 02- 04.

Shuman LM (1991). Chemical forms of micronutrients in soils. In 'Micronutrients in Agriculture'. 2nd. ed. (Ed. Mortvedt, J.J., Cox, F.R., Shuman, L.M. and Welch, R.M.). pp. 113-144. Soil Science Society of America, Madison.

Sierra M (2005). Niveles de metales pesados y elementos asociados en los suelos de la provincia de Almería. Parámetros que los afectan y riesgo de contaminación. Tesis Doctoral Universidad de Granada, 416 pp.

Sierra M, Martínez FJ, Aguilar J (2007). Baselines for trace elements and evaluation of environmental risk in soil of Almería (SE Spain). *Geoderma* 139, 209–219.

Stüben D, Berner Z, Chandrasekharam D, Karmakar J (2003). Arsenic enrichment in groundwater of West Bengal, India: geochemical evidence for mobilization of As under reducing conditions. *Appl. Geochem.* 18 (9), 1417–1434.

Su DC, Wang JWC (2004). Chemical speciation and phytoavailability of Zn, Cu, Ni and Cd in soil amended with fly ash-stabilized sewage sludge. *Environ. International* 29 (7), 895–900.

Tyurin IV (1951). Analytical procedure for a comparative study of soil humus. *Trudy Pochr. Inst. Dokuchaev.*

Van der Sloot HA, Heasman L, Quevauviller Ph (1997). Harmonization of Leaching/extraction Tests. Elsevier, Amsterdam, the Netherlands.

Warren GP, Alloway BJ (2003). Reduction of arsenic uptake by lettuce with ferrous sulfate applied to contaminated soil. *J. Environ. Qual.* 32 (3), 767–772.

Williams DE (1948). A rapid manometric method for the determination of carbonate in soils. *Soil Sci. Am. Proc.* 13: 27-129