



UNIVERSIDAD DE ALMERÍA

ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR Y FACULTAD DE CIENCIAS
EXPERIMENTALES

DEPARTAMENTO DE AGRONOMÍA.

ÁREA DE EDAFOLOGÍA Y QUÍMICA AGRÍCOLA

Evaluación de los elementos traza contenidos en residuos mineros, suelos naturales y vegetación del distrito minero de Rodalquilar

TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN CIENCIAS AMBIENTALES

Alumno: **Antonio Ibaseta Canga**

Directoras:

Inés García Fernández Profesora Titular de la *Universidad de Almería*

Verónica González Andrés. Investigadora postdoctoral en *Universite de Lorraine*

26 de Septiembre julio de 2014

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a todo el Departamento de Agronomía y en especial al Área de Conocimiento de Edafología y Química Agrícola, a mis directoras de trabajo, Dra. Inés García y Dra. Verónica González, por la ayuda, la atención y por guiarme a lo largo del desarrollo de todo mi trabajo. También al Dr. Mariano Simón por su inestimable ayuda en la toma de muestras, en el desarrollo de diferentes fases de laboratorio y redacción del trabajo.

Agradecer a Dr. Francisco Gómez su ayuda en el capítulo de vegetación y toma de muestras. A D. Manolo Salvador y Dña. Aurora Loro por su paciencia, colaboración y trato personal que tuvieron conmigo en el desarrollo de todas las determinaciones de laboratorio. Al Dr. Juan Antonio Sánchez, “Chico”, por aconsejarme a la hora de realizar técnicas analíticas de suelos y plantas.

Agradecer a mi familia por estar siempre ahí y apoyarme en la realización de mis estudios y en el resto de mi vida diaria. Agradecer a mis amigos (Dani, Barbará y Josele) por servirme de vía de escape y aguantarme cuando necesitaba consejo y apoyo moral. A Marta por acompañarme en los desayunos durante todo el año, los días que me encerraba en la biblioteca.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN

- 1.1 El suelo: funciones, usos y problemática
- 1.2 Contaminación por metales pesados en el suelo
- 1.3 Comportamiento de metales pesados en el suelo
- 1.4 Marco legislativo de suelos contaminados
- 1.5 Técnicas de descontaminación de suelos. Fitorremediación
- 1.6 Área de estudio: El distrito Minero de Rodalquilar

2. OBJETIVOS

3. MATERIAL Y MÉTODOS

- 3.1 Localización del área de estudio
- 3.2 Características climáticas de a zona
- 3.3 Método de muestreo
- 3.4 Caracterización físico-química de los suelos
- 3.5 Determinación de elementos traza totales y solubles en suelos
- 3.6 Determinación de elementos traza en plantas (raíz y parte aérea)
- 3.7 Análisis estadístico

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

- 4.1. Características físico químicas de los suelos.
- 4.2 Concentración total de contaminantes en los suelos.
- 4.3 Concentración de contaminantes solubles en los suelos.
- 4.4 Concentración de contaminantes en las plantas.

5. CONCLUSIONES

6.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1.- INTRODUCCIÓN.

1.1 Suelo, funciones, usos y problemática

El suelo es un recurso indispensable para los seres vivos, ya sean vegetales o animales. La principal función del suelo es el soporte físico y nutritivo para las especies vegetales y por tanto para el resto de organismos vivos del planeta, ya sea directamente o indirectamente. También desempeña esta función de hábitat de organismos subterráneos que desarrollan su vida o parte de ella en este medio, de los cuales muchos son microorganismos vitales en el desarrollo de los ciclos biogeoquímicos. Entre otras funciones de los suelos podríamos destacar:

- Medio físico de desarrollo de elementos humanos.
- Transformación y depuración de elementos químicos.
- Regulación de los procesos hidrológicos.
- Amortiguación de pH.
- Fijación de gases de efecto invernadero.
- Fuente de materias primas base de los sistemas productivos actuales.

El suelo desempeña un importante papel en numerosas funciones de los ecosistemas: controla la productividad biológica, regula el flujo del agua, y atenúa los efectos nocivos de los contaminantes (Glanz 1995; Sojka and Upchurch 1999; Singer and Sojka, 2001). Se trata de un sistema abierto que intercambia materia y energía con la atmósfera, hidrosfera, litosfera y biosfera, por lo que está interrelacionado con todos los factores del medio natural. (Seoánez Calvo 1999),

Desde la prehistoria los suelos se han explotado por numerosas actividades (agricultura, extracción de materias primas, desarrollo urbanístico, ganadería, etc.). Estas actividades han provocado una degradación de sus propiedades. Pero los problemas de los suelos no han sido considerados durante gran parte de la historia. La detección de la contaminación del suelo es muy reciente y data de los años 70.

Consideramos que un suelo está contaminado cuando ve superada su capacidad de amortiguación de uno o varios elementos, pasando de ser un medio de amortiguación de contaminantes a ser un foco de contaminación de estos (Macias 1993). Posiblemente debido al carácter “pasivo” de este tipo de contaminación, haya hecho que no se tuviera conciencia de riesgo que puede implicar la contaminación de los suelos. Este tipo de contaminación es de elevada peligrosidad, ya que afecta a las propiedades físicas, químicas y físico-químicas de los suelos. Pero su peligrosidad no acaba ahí, afectando a las aguas de escorrentía subterránea y superficial y pudiendo viajar a grandes distancias y contaminar acuíferos subterráneos, por lo que acabará teniendo consecuencias en todo el ecosistema (González et al. 2012).

La minería a través de los siglos ha generado fuertes impactos en los suelos. Estos impactos se han intensificado notablemente en el último siglo y medio gracias a la

necesidad de extraer nuevas materias primas con las que alimentar a los medios productivos. Sin embargo, la recuperación de las zonas donde se abandonaban las labores extractivas es relativamente reciente en cuanto a normativa. Los residuos mineros se han acumulado a lo largo de la historia. 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 estudio se centra en la minería de Rodalquilar, donde han tenido lugar históricamente diversas labores extractivas.

1.2 Contaminación por metales pesados en el suelo

Se considera metal pesado aquel elemento metálico que en su forma elemental tiene una densidad igual o superior a 5g/cm^3 o su número atómico es superior a 20, excluyendo los metales alcalinos y alcalino-térreos (Breckle, 1991; Tiller, 1989). Su presencia en la corteza terrestre es inferior a 0,1% y casi siempre menor a 0,01%.

Tabla periódica

Metals Metalloids Nonmetals																	
1																	18
1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	103 Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cp	113	114	115	116	117	118
Lanthanide series		57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb		
Actinide series		89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No		

Figura 1. Tabla periódica de los elementos

Fuente: (<http://desequilibros.blogspot.com.es/2009/11/copernico-dara-nombre-al-elemento-112.html#.U6BRjPkV6YI>)

Los elementos químicos se pueden clasificar:

➤ Según su abundancia

- Mayoritarios: concentración > 10000 ppm
- Minoritarios: concentración entre 1000 y 10000 ppm.
- Traza: concentración < 1000 ppm.

La mayor parte de los metales pesados se encuentran en concentraciones inferiores a 1000 ppm por lo que son considerados como “elementos traza”

- En función de la actividad biológica
 - Oligoelementos o 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.

Algunos metales pesados son esenciales para el desarrollo de los seres vivos, tanto en plantas como en animales, pues de ellos depende el correcto desarrollo de su ciclo vital. Estos actúan como micronutrientes esenciales. La mayoría de los elementos traza identificados son esenciales. Sin embargo la mayoría de elementos traza identificados, son tóxicos por encima de determinadas concentraciones o al encontrarse en determinadas formas o especiación. 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 (Galán-Huertos, 2008).

Otro aspecto a tener en cuenta en el estudio de contaminación por elementos traza es su movilidad en los suelos. La contaminación de estos elementos será más peligrosa si los elementos son fácilmente movibles, pudiendo viajar grandes distancias y alcanzando mayores profundidades en los suelos (Galán y Romero, 2008).

1.3 Comportamiento de los metales pesados en el suelo

Los metales pesados presentes en los suelos no se comportan como elementos estáticamente inalterables, sino que siguen unas pautas de movilidad generales (Navarro-Aviñó et al. 2007). Los elementos traza de un suelo se reparten entre un fracción soluble en las aguas, en posiciones intercambiables de arcillas y materia orgánica, unidos a óxidos, carbonatas, sulfatos y fosfatos, complejados con materia orgánica y dentro de las redes cristalinas. Dentro de un suelo el equilibrio de los metales pesados en los diferentes componentes del suelo viene regulado por una serie de procesos bióticos y abióticos. Los procesos por los que los metales pesados pueden pasar de una fase a otra siguiendo diferente vías (Fig. 2).

1. **Complejación** – Complejados o incluidos en las moléculas orgánicas.
2. **Absorción** – Absorción de metales pesados en los restos vegetales, en sus raíces, tallos y hojas. Así pueden pasar a la cadena trófica y ser acumulados en animales con sus posibles consecuencias.
3. **Precipitados** – Como precipitados de carbonatos, sulfatos y fosfatos.
4. **Lavados** – Lavado por las aguas de escorrentía y pudiendo ser arrastrados hasta los acuíferos, contaminándolos.
5. **Fijación** – Fijados por el complejo de cambio (Materia orgánica y arcillas)
6. **Adsorción** – Adsorción de metales pesados en constituyentes inorgánicos.
7. **Volatilización** – Pasando a la atmósfera.



Fig. 2. Procesos que siguen los metales pesados en suelos

En suelos naturales y bajo condiciones de campo, los metales pesados se encuentran en las diferentes fases en un sistema de equilibrio, permitiendo pequeñas variaciones en las concentraciones. Sin embargo, de estos procesos los más importantes en el poder contaminante de los metales pesados son los lavados, por su capacidad de viajar a distancias mayores y poder contaminar amplias zonas y acuíferos, y la adsorción de metales en las posiciones intercambiables de los constituyentes inorgánicos del suelo. Este hecho es debido a que tienen incidencia directa en la biodisponibilidad de metales en el suelo.

La biodisponibilidad se define como la fracción de metales pesados disponibles para los seres vivos presentes en el suelo, por lo que la concentración en un suelo no define realmente la parte biodisponible. La solubilidad de los metales y de la capacidad de adsorción de metales en la fracción coloidal del suelo, influirán sobre la biodisponibilidad. Independientemente de las propiedades del metal, el suelo posee unas propiedades que regulan la movilidad de los metales en este medio. La interacción de los diferentes procesos que tienen lugar en los suelo afectan a la distribución de los metales entre la solución del suelo y la fase sólida.

La solubilidad de los metales pesados es un punto importante a tener en cuenta. Los metales en la disolución del suelo pueden viajar grandes distancias y contaminar zonas muy extensas. Además es el principal medio de acumulación en las partes altas de plantas permitiendo el paso de los metales pesados en la cadena trófica.

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

pH – Factor esencial en la movilidad de contaminantes en el suelo. El pH afecta a la solubilidad de los metales pesados, y por tanto, al la acumulación y disponibilidad de los metales en el suelo. Generalmente la movilidad de metales pesados tienden a estar

más disponibles a pH ácido, excepto el As, Mo, Se y Cr que están más disponibles a pH alcalino. Al aumentar el pH los metales son removidos de la solución del suelo y adsorbidos por los coloides del suelo disminuyendo su biodisponibilidad. En medios de pH moderadamente alto los metales precipitan como hidróxidos, aunque en medios muy alcalinos pueden pasar nuevamente a la solución como hidroxicomplejos. La excepción de Se, Mo, As y Cr, se debe a que se comportan como aniones solubles, estando más disponible a pH básicos (García y Dorronsoro 2014).

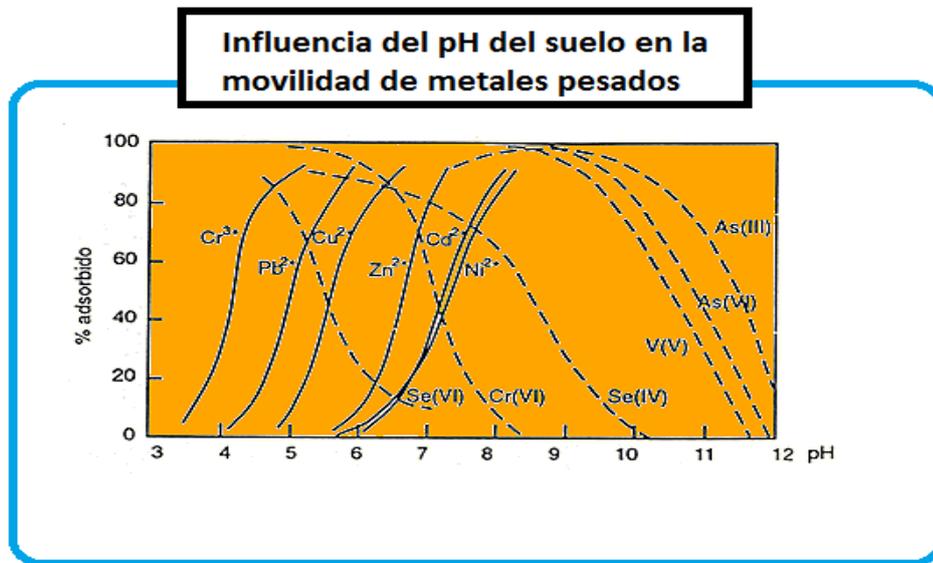


Figura 3. Influencia del pH del suelo en la movilidad de metales pesados
Fuente: Manzione et Merrill, 1989

Condiciones redox – El potencial de oxidación-reducción es responsable de que el metal se encuentre en estado oxidado o reducido. Los diagramas de Eh-pH se utilizan para mostrar la estabilidad de los compuestos de metales pesados:

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).

Capacidad de cambio catiónico – Cuanto mayor sea la capacidad de cambio catiónico, mayor será la capacidad de suelo para fijar los metales, los iones metálicos son atraídos electrostáticamente por las cargas de la superficie de la fracción coloidal del suelo. El poder de adsorción de los distintos metales pesados depende de su valencia y del radio iónico hidratado, a mayor tamaño y menor valencia, menos fuertemente quedan retenidos. En general, la adsorción de los metales a las partículas del suelo reduce la concentración de metales pesados en la solución del suelo y por tanto reduce la movilidad de los metales. Decir también que existen diferentes factores que regulan la capacidad de cambio catiónico, como son el contenido y tipo de arcilla y la cantidad de materia orgánica.

Cantidad de carbono orgánico – La relación entre la materia orgánica y los metales pesados influye en la biodisponibilidad de estos en el suelo. Además la presencia y tipo de materia orgánica tiene incidencia directa en diferentes propiedades físicas y químicas de los suelos, como por ejemplo en estructura, capacidad de retención de agua, capacidad de intercambio catiónico, etc..., que a su vez tienen relación en con la solubilización de los metales pesados.

La materia orgánica reacciona con los metales formando complejos arcillo húmicos u órgano-metálicos y quelatos. Una vez se forman quelatos o complejos, estos pueden migrar con mayor facilidad a lo largo del suelo pudiendo ser absorbidos por las plantas o permanecer inmóviles en el horizonte. Generalmente, se forman complejos metálicos grandes que no suelen ser absorbidos por las plantas, por lo que se reduce la biodisponibilidad

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

Estructura – De la estructura del suelo depende mucho la velocidad de infiltración. Cuanto mayor sea la infiltración, más móviles serán los metales en el suelo y pueden alcanzar mayores profundidades.

Minerología de las arcillas – Cuanto mayor sea la superficie específica de un filosilicato mayor es su capacidad para adsorber metales pesados.

Óxidos e hidróxidos de Fe y Mn – Tienen alta capacidad para fijar los metales. Se presentan finamente diseminados en los suelos por lo que son muy activos. Los suelos con altos niveles de Fe y Mn tienen gran capacidad para adsorber metales divalentes, especialmente el Cu y el Pb.

Carbonatos – Su importancia viene reflejada en que estos compuestos garantizan el mantenimiento de valores altos de pH, en estos pH los metales tienden a precipitar.

1.4 Marco legislativo de Suelos Contaminados

La primera legislación que reivindica la importancia del suelo es la Carta Europea de 1972 adoptada por el Consejo de Europa, en ella se recoge “*El suelo es uno de los bienes más preciosos de la humanidad. Permite la vida de los vegetales, de los animales y del hombre, en la superficie de la tierra*”, También “*los plazos de tiempo necesarios para la formación de un suelo, han de medirse en tiempos geológicos, pudiendo considerarse como un recurso no renovable*”. Sin embargo, la protección del suelo no será 1986 cuando aparezca en la Directiva Europea, con la Directiva 86/278 sobre la aplicación de lodos de depuradora en suelos agrícolas. Desde este momento se incluye la contaminación de suelos en diferentes normativas.

Hoy en día no existen unos criterios oficiales para la realización de una metodología para declarar un suelo como contaminado. Cada país ha desarrollado su propia metodología de valoración de riesgos. Estos se basan en el establecimiento de niveles guía, cuya definición y valores concretos pueden variar de un país a otro. De modo genérico, se distingue:

- 1- **Nivel de referencia:** máxima concentración de un elemento químico en el suelo sin que se produzcan efectos no deseables en el mismo. Representa en nivel máximo admisible para suelos no contaminados.
- 2- **Nivel de investigación:** concentración a la que empiezan a aparecer efectos nocivos en los suelos. Se puede distinguir entre nivel de investigación recomendable, es el nivel de alerta del cual se sospecha que puede existir una contaminación peligrosa, y nivel de investigación obligatoria, el suelo se encuentra contaminado y se establece la obligatoriedad de investigar adecuadamente esa contaminación.
- 3- **Nivel de Intervención:** las concentraciones presentes son tan elevadas que son necesarias medidas de recuperación y regeneración

A nivel español no fue hasta la promulgación de la Ley 10/1998, de 21 de Abril, de residuos, cuando se dispuso de una norma general que permitiera proteger el suelo frente a la contaminación, así como identificar y caracterizar con métodos normalizados, los suelos ya contaminados.

Actualmente, La Ley 22/2011, de 28 de Julio, de Residuos y Suelos Contaminados, deroga a la Ley 10/1998, regula los aspectos ambientales de los suelos contaminados y dispone que el Gobierno elaborará criterios y estándares para declarar un suelo contaminado, en función de estos criterios corresponde a las Comunidades Autónomas la declaración de suelos contaminados. También serán las Comunidades Autónomas las encargadas de realizar un Inventario de Suelos Contaminados y establecer los que son prioritarios recuperar. Cumpliendo con lo establecido en el Real Decreto 9/2005 que remite a las Comunidades Autónomas la elaboración y el desarrollo normativo específico necesario para dar cumplimiento a la Ley y el Real Decreto.

En Andalucía, conforme al Real Decreto 9/2005, se crea el “Nivel de Elementos Traza en Suelos de Andalucía”. En este documento se contempla la toma de muestras, posterior análisis de las mismas y el establecimiento de una serie de umbrales para los

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		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 recomendable2₂.- 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. (1999)

1.5.- Técnicas de Descontaminación de Suelos. Fitorremediación

La fitorremediación emplea la capacidad de las plantas para absorber y extraer los contaminantes del suelo y acumularlo en sus raíces, tallos y hojas. Generalmente es una técnica que se aplica a los lugares contaminados por metales pesados. El objetivo de esta técnica consiste en extraer, acumular, inmovilizar o transformar los contaminantes del suelo (Barceló and Poschenrieder, 2003; Ghosh and Singh, 2005; Pilon-Smits, 2005). Las plantas presentan cuatro respuestas típicas frente a la presencia de metales pesados en el suelo: exclusora, indicadora, acumuladora e hiperacumuladora (Adriano 2001). De estas, quizás las más interesantes son las llamadas hiperacumuladoras, ya que tienen la capacidad de acumular los metales en sus tejidos a niveles muy por encima de los normales sin presentar síntomas de toxicidad, ya que han desarrollado elementos internos de tolerancia a la toxicidad por metales pesados y pueden ser usadas en la descontaminación de suelos (Llugany et al. 2007). También las plantas acumuladoras y estabilizadoras pueden resultar interesantes en la descontaminación de metales pesados (Caro-Moreno y Jiménez-Cantín 2013).

Las técnicas de fitorremediación se han presentado como mecanismos de descontaminación económicos, estéticos y efectivos en grandes áreas de terreno contaminado, aun así su eficacia ha sido demostrada en pocas ocasiones bajo condiciones de campo. A pesar de ello poseen muchas ventajas frente a otros mecanismos de descontaminación como también alguna limitación. En la tabla 3 se muestran las principales ventajas y limitaciones.

Dentro de la fitorremediación existen varias técnicas útiles en la descontaminación de suelos, a continuación las enumeramos y explicamos brevemente:

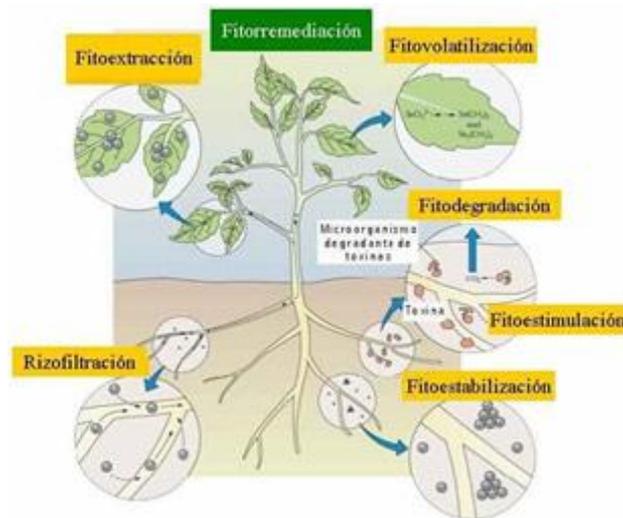


Figura 4: Procesos aplicable a fitorremediación y lugar de la planta donde discurren
Fuente: <http://desarrollo-sustentable-esme.blogspot.com.es>

Fitoextracción. También llamada fitoacumulación, emplea la capacidad de las plantas para absorber y extraer el contaminante del suelo y acumularlo en sus tallos y hojas. Las partes de las plantas donde el metal es acumulado pueden ser destruidas y o recicladas eliminando así el metal del suelo. (Kumar et al., 1995; Cunningham et al., 1995; Salt et al., 1998; Saxena et al., 1999). En esta técnicas nos interesa que la zona de acumulación sean las partes aéreas de las plantas, que son fácilmente eliminadas, si la parte de la planta que acumula contaminantes son partes subterráneas, la técnica resulta más costosa y más compleja.

Fitoestabilización. Consiste en la inmovilización y reducción de la biodisponibilidad de los contaminantes mediante la revegetación de los espacios contaminados, las especies con las que se lleve a cabo la revegetación son especies que producen compuestos químicos que inmovilizan los contaminantes en la interfase suelo-raíz. Esta técnica mejora las propiedades mecánicas de los suelos y ofrecen protección frente a la erosión del suelo y el transporte de contaminantes (Vangronsveld and Cunningham, 1998). Así también se debe controlar la producción de los lixiviados, por ello se suelen usar plantas con altas tasas transpiración para controlar y manipular el balance de aguas. Esta técnica se completa con la adicción de enmiendas al suelo que provocan la absorción o precipitación del contaminante.

Fitovolatilización. Es la transferencia de contaminantes desde el suelo y el agua a la atmósfera sirviendo como intermediario la planta (Terry et al., 1995; Cunningham and Ow, 1996). El proceso engloba la absorción y transformación o reespeciación de contaminantes a formas volátiles. Se ha mostrado como muy útil en contaminantes orgánicos, pero también en experimentos realizados con metaloides como Selenio y con contaminantes metálicos como Mercurio y Arsénico.

Fitoestimulación. Basada en la exudación por parte de las raíces de compuestos orgánicos y nutrientes que estimulan el crecimiento microbiano y aumentar así la degradación de contaminantes (Schnoor, 2000). La alta concentración microbiana parece incrementar las tasas de eliminación de una amplia variedad de compuestos orgánicos contaminantes. Es una técnica no aplicable a los metales pesados.

Fitodegradación. Las plantas absorben y metabolizan compuestos generalmente orgánicos. Esta técnica también favorece la actividad microbiana. (Burken, 2003; Cunningham et al., 1996). Se han encontrado plantas que degradan residuos de explosivos, disolventes clorados, herbicidas, etc... pero no es aplicable a la descontaminación de metales pesados.

VENTAJAS

LIMITACIONES

<ol style="list-style-type: none"> 1. Se puede realizar <i>in-situ</i> y <i>ex-situ</i>. 2. No necesita transporte de sustrato, por ello minimiza la diseminación de los contaminantes por el aire y el agua. 3. Tecnología sostenible. 4. Es eficiente tanto para contaminantes orgánicos como para inorgánicos. 5. De bajo coste. 6. Solo requiere prácticas agronómicas. 7. No requiere consumo de energía, exceptuando alguna fase de la plantación en ocasiones. 8. Es poco perjudicial para el medio ambiente. 9. Mejora las propiedades física y químicas de los suelos, debido a la acción de la cubierta vegetal. 10. Estéticamente agradable, debido al impacto visual positivo. 11. Evita la excavación y el tráfico pesado. 12. Se puede emplear en agua, aire, suelo y sedimentos 13. Permite el reciclado de los recursos. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Aunque sea más rápido que la atenuación natural se trata de un proceso muy lento. 2. Se restringe a sitios con contaminación superficial, a la zona de la rizosfera de la planta. 3. El crecimiento de las plantas está limitado por concentraciones tóxicas de contaminantes, por lo que solo es aplicable a zonas de bajas concentraciones de contaminantes. 4. Los contaminantes acumulados en madera pueden ser liberados por combustión de esta. 5. No todas las plantas son tolerantes y acumuladoras. 6. Introducción de especies inapropiadas o invasivas que podrían afectar a la biodiversidad. 7. Los contaminantes podrían ser transferidos a otro medio, o a la cadena trófica.
---	---

Tabla 3: Principales ventajas y limitaciones de las tecnologías de fitorremediación (Fuente: Alkorta et al., 2004.)

1.6 El distrito minero de Rodalquilar

El origen geológico del yacimiento de Rodalquilar se debe al volcanismo calcoalcalino del Neógeno que afectó al Sudeste de España. El yacimiento tuvo origen en procesos de formación de un complejo de calderas de hundimiento de Rodalquilar y La Lomilla. La tipología del yacimiento es epitermal, que contiene filones mineralizados de baja sulfuración con Pb-Zn y de alta sulfuración con Au (Hernandez, 2008). El hundimiento de la cámara se produjo debido a la presión ejercida por la cámara magmática. Este tipo de vulcanismo puede liberar grandes cantidades de magma hasta el orden de 100 km^3 , en el caso particular de Rodalquilar esta se creó que ronda 1 km^3 , que se transformaron en materiales ígneos.

Algunos datos sugieren que el comienzo la explotación de los recursos minero-metalúrgicos de Rodalquilar se produjo en tiempo de los romanos, extendiéndose a las demás culturas que ocuparon estos territorios históricamente, sin embargo estos no están completamente demostrados. Es en los últimos 150 años, con el desarrollo de las tecnologías de extracción y explotación minera, cuando comienza la explotación moderna. Esta explotación es mucho más agresiva con el medioambiente y genera impactos más graves que la producida anteriormente en el lugar.

Aunque en la minería de los yacimientos de Rodalquilar se explotaron económicamente el oro, alumbre, plomo y los caolines, sin olvidar las canteras de adoquines, nuestro estudio se centrará en las zonas de lodos provenientes de la minería de Oro y en la contaminación difusa que proviene de la minería del Plomo.

En principio las concesiones mineras eran modestas y oscilaban en 5-50 Ha. La explotación era llevada a cabo con un carácter especulativo más que con carácter empresarial (Hernández Ortiz, F, 2002). En 1915 se descubre oro libre en la mina de “María Josefa” este descubrimiento cambió el rumbo de la minería de Rodalquilar. En 1925 con la entrada de nuevos socios que inyectaron capital en la mina se inauguraron las instalaciones metalúrgicas de amalgamación de “María Josefa” con una capacidad de tratamiento de 20 toneladas de mineral aurífero al día (Estadística minera y Metalúrgica de España). Sin embargo no fue hasta 1930, cuando surgió un nuevo prototipo de empresa con medios humanos y financieros para llevar a cabo la explotación. La Guerra Civil provocó la escasez de reactivos para la extracción del oro. Durante los años posteriores hasta el 1956 no se logró que las minas fueran rentables. En este año gracias a una nueva instalación como fue la Planta de cianuración Denver y al uso de grandes cantidades de explosivos se consiguen los mayores niveles de extracción de oro. La explotación se mantuvo hasta el año 1966, cuando cesaron las labores extractivas, debido a la fuerte presión productiva durante estos años (Hernández, 2008).

Tras más un siglo de explotación moderna de la minera en Rodalquilar, el abandono de la producción deja una gran cantidad de residuos mineros. Estos depósitos de residuos constituyen amplias zonas del término municipal de Rodalquilar y son zonas donde se han acumulado los residuos provenientes de dichas minerías. Los depósitos de lodos de minas metálicas suelen presentar altos contenidos en elementos traza de carácter tóxico y por ello presentan con frecuencia una fuente potencial de contaminación (Moreno-

Jiménez et al. 2009). Estos contaminantes no se limitan a estas zonas, sino que puede dispersarse, contaminando zonas de alrededor. Estos residuos mineros, con una gran carga de contaminantes, sobre todo metales pesados, necesitaran un adecuado proceso de descontaminación para habilitar los terrenos a una nueva explotación de un entorno que se encuentra ubicado dentro del Parque Natural Sierra de Cabo de Gata, que además se encuentra declarada como Reserva de la Biosfera de la UNESCO y Geoparque Europeo.

2.- OBJETIVOS

- 1-** Valorar la extensión y el nivel de contaminación por metales pesados en tres áreas diferenciadas del término municipal de Rodalquilar. Las zonas comprenden un área de lodos provenientes de la minería del oro y del plomo, un área de contaminación difusa debido a la acción de la erosión hídrica y eólica y un área natural, que utilizaremos como referencia de suelo no contaminado.
- 2-** Comprobar la utilidad de plantas autóctonas y naturalizadas de Rodalquilar como técnicas de fitorremediación.

3. MATERIAL Y MÉTODOS

3.1. Localización del área de estudio

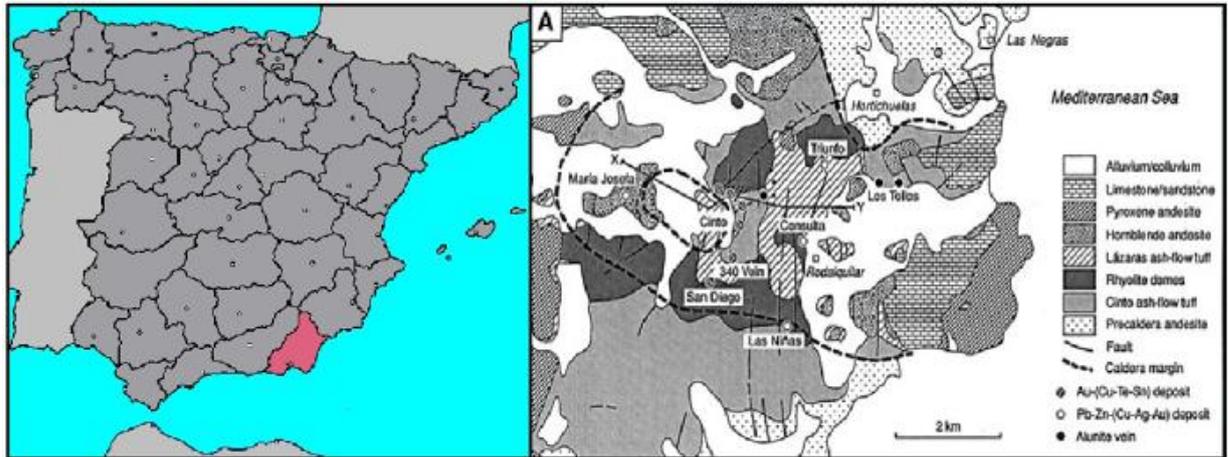


Figura 5: Localización del Área de Estudio

La zona de estudio se localiza dentro del término de Rodalquilar en la Sierra de Cabo de Gata, Almería (SE España). En la región se han desarrollado históricamente labores extractivas de diversas materias primas. La zona de estudio se encuentra próxima a la Planta de cianuración Denver, donde tuvo lugar el tratamiento de mineral aurífero durante los años de mayor extracción del oro. El entorno pertenece a una zona declarada Parque Natural, además de Geoparque Europeo y zona de Reserva de la UNESCO.

3.2 Características climáticas de la zona

Con los datos de AEMet sobre los valores climatológicos normales, tomados en el aeropuerto de Almería, obtenemos las siguientes gráficas promedio mensuales, de temperatura y precipitación en un intervalo de 40 años.

Distribución anual de temperaturas y precipitaciones:

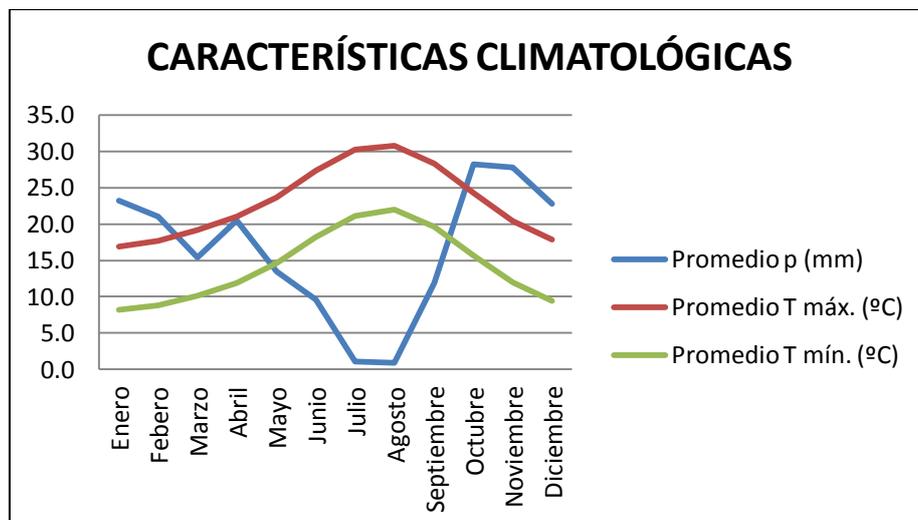


Figura 6: Características climáticas

Atendiendo a los datos representados, figura 6, se observa que en cuanto a temperatura, los valores máximos coinciden con los meses de verano, principalmente julio y agosto, presentando un descenso más acusado a partir de octubre, y alcanzando las mínimas temperaturas en diciembre, enero y febrero. Aún con todo, la diferencia es muy leve entre unos meses y otros debido a la acción termorreguladora del Mediterráneo.

En referencia a la precipitación, vemos que las precipitaciones son escasas, distribuidas de forma desigual, distinguiendo dos intervalos de tiempo en los que aún sin tener excesivas precipitaciones, destacan con respecto al resto del año. Estos intervalos coinciden con las estaciones de otoño-invierno y primavera, siendo el pico de precipitación en invierno, lo que destaca en comparación con el verano, donde encontramos valores bajos, comunes en climas áridos o semidesérticos.

3.3 Método de muestreo.

Para la realización se distinguieron tres zonas, zona de residuos mineros (A), zona de contaminación difusa (ramblas) (B), zona de suelos naturales (C)



Figura 7: Municipio de Rodalquilar (imagen Google Earth)

Una vez delimitadas las zonas se eligieron 5 plantas que se encontraran en presentes en las tres zonas. Estas planta fueron: *Stipa tenacissima* (L.), *Inula viscosa* (L.), *Chamaerops humilis* (L.), *Launea arborescens* (Batt.) y *Thymelaea hirsuta* (L.).

Una vez seleccionadas las plantas se comenzó el muestreo. Se muestrearon de manera que obtuvimos 4 muestras de cada planta, una del suelo, otra de la rizosfera, otra de la raíz de la planta y otra del tallo de la planta. Las dos primeras se obtuvieron mediante el escavado con azada, el suelo y la rizosfera se obtuvo a unos 20 cm. de profundidad. Las muestras obtenidas de la raíz se obtuvieron extrayendo esta y las de tallo se cortaron con tijeras de podar. Las muestras se depositaron en bolsas y fueron etiquetadas.

3.4 Caracterización físico-química de los suelos

Los suelos se extendieron y se secaron al aire, se tamizaron a través de un tamiz de 2 mm para separar la grava de la tierra fina.

3.4.1. Textura

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:

- a) Destrucción de agentes cementantes. Para destruir la M.O e individualizar las partículas se utilizó peróxido de hidrógeno (H_2O_2) diluido.
- b) 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 también resulta difícil, pudiéndose llevar a cabo previa sustitución de los cationes polivalentes por los monovalentes (sodio o litio). El dispersante químico utilizado en la experiencia fue hexametáfosfato sódico al 10%. Posteriormente se lleva a cabo una agitación mecánica durante 24 horas

La Separación de fracciones se llevó a cabo por Método de la pipeta de Robinson (Loveland and Whalley 1991).

Una vez dispersas las partículas deben cuantificarse las diferentes fracciones en función de su tamaño. Para ello utilizamos dos principios fundamentales: Sedimentación y tamización.

Sedimentación (método para separar los granos de pequeño tamaño) basado en la Ley de Stokes. Mediante este procedimiento obtenemos arcilla, y limos. Antes de comenzar las extracciones, se mide la temperatura de la suspensión y, para 20°C (que fue en nuestro caso), según la tabla 4, se determina el tiempo de sedimentación para efectuar el pipeteo a una profundidad constante, marcada en la pipeta de Robinson (10cm).

Extracción	Tiempo
Limo gruesos + Limo fino + Arcillas	45 segundos
Limo fino + Arcilla	4 minutos, 39 segundos
Arcilla	7 horas, 44 minutos, 24 segundos

Tabla 4: Tiempo en el que se realizaron transcurrido desde que comienza la sedimentación hasta las extracciones

Tamización: Una vez separados arcilla, y limos. Se pasa la muestra por un tamiz de (50 µm), donde se recogen y cuantifican las arenas. Posteriormente, mediante el diagrama triangular de las clases texturales, se determina la clase textural (USDA, 1971)

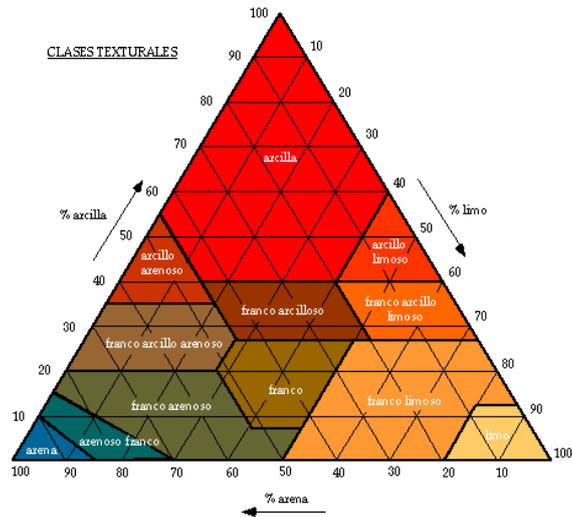


Figura 8: Diagrama triangular clases texturales

Fuente Dorronsoro C. (2014) (<http://edafologia.net/introeda/tema04/text.htm#anchor618597>)

3.4.2. Carbono orgánico

La determinación del Carbono orgánico se llevó a cabo por vía húmeda, mediante el Método de Tyurin (1951). Es un método de volumétrico de oxidación reducción por retroceso en el que se oxida el carbono orgánico del suelo con un oxidante en exceso ($K_2Cr_2O_7$, dicromato potásico) y posteriormente se valora la cantidad de dicromato potásico no reducido con sal de Mohr $\{Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O\}$.

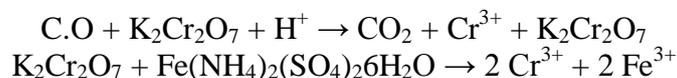
También se prepara un blanco para estimar la cantidad necesaria de dicromato gastado en oxidar el carbono orgánico de la muestra.

La cantidad de suelo pesado varía en función del horizonte del suelo

Horizontes	Suelos muy orgánicos	Suelos poco orgánicos
A	0,05 g	0,15-0,2 g
B	0,30 g	0,5 g
C	0,5 g	0,8 g

Tabla 5: Peso de muestra para la determinación del carbono orgánico

Las reacciones que se llevan a cabo son:



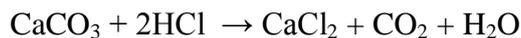
$$\begin{aligned}\% \text{ C.O. total} &= \% \text{ C} * 1,17 \\ \% \text{ M.O.} &= \% \text{ C.O. total} * 1,724\end{aligned}$$

Para calcular el carbono total, se multiplica el carbono orgánico por 1,17, que es un factor de corrección para calcular la cantidad de C.O. que se obtendría mediante el método de combustión seca, teniendo en cuenta la cantidad de carbono inorgánico y orgánico.

Para calcular la Materia orgánica, multiplicamos el C.O. por 1,724 que es el factor de VAN BEMMELEN, deducido estadísticamente y que supone que la materia orgánica contiene un 58% de carbono orgánico.

3.4.3. Carbonato cálcico equivalente

La determinación de carbonato cálcico equivalente (contenido total de carbonatos expresados en porcentaje de carbonato cálcico) se determinó midiendo la cantidad de CO₂ desprendido al reaccionar los carbonatos del suelo con un ácido fuerte (HCl 1:1), según la siguiente reacción:



La cantidad de CO₂ desprendido se midió mediante el método manométrico o volumetría de gases. 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 método utilizado fue el de Barahona e Iriarte (1984) que consiste en un calcímetro de dos columnas, una con mercurio y otra con una disolución saturada de CO₂

3.4.4 pH.

Se determinó sobre una suspensión de tierra fina con agua destilada, en una relación 1:2.5, dejándola en contacto durante 30 minutos y agitando con una varilla de vidrio cada 5 minutos (MAPA 1994). Las medidas se realizaron, previa calibración del aparato con patrones de pH conocido, en un pH-metro Crison-501 con electrodo de vidrio

3.4.5 Conductividad eléctrica.

Se preparó un extracto 1:2.5. Se deja en contacto 24 horas. Al día siguiente se filtra y se mide la conductividad (MAPA 1994).

La medida de la conductividad se realizó en un conductivímetro Crison 522 con electrodo de vidrio, previa determinación de la temperatura con el fin de standarizar los resultados.

3.5. Determinación de elementos traza totales y solubles

La tierra fina fue finamente molida (<0.05 mm) con un mortero de ágata y digerida con una mezcla 4:1 de HNO₃ (65%) y HF (37%), las concentraciones totales de elementos traza, fueron medidas por ICP-MS (Nexion 300D). La exactitud del método fue

confirmada con el análisis (seis repeticiones) de un Material Estándar de Referencia SRM271.

Los elementos traza solubles, se determinaron de acuerdo con el estándar de lixiviación UNE-EN-12457-4: 2003. Las muestras se sometieron a agitación durante un periodo de 24 horas con agua destilada, usando una relación líquido /sólido de 10 l/kg. Se filtra y los lixiviados obtenidos fueron acidulados con HNO₃ al 10% y almacenados a 4°C hasta medir los elementos traza en ICP-MS.

3.5.1. Índices para estimar el grado de contaminación de los suelos

Índice o factor de enriquecimiento

Fue calculado con respecto al background local estimado por Oyarzum et al. (2009) por la siguiente ecuación

$$IE = \frac{[\text{metal}]_{\text{muestra}}}{[\text{metal}]_{\text{background}}}$$

(Acosta et al., 2009; Banat et al., 2005; Madrid et al., 2002)

Donde [metal]_{muestra} es la concentración del metal en la muestra (Cu, Zn, As y Pb) y [metal]_{background} es la concentración del metal propuesta por Oyarzum et al (2009) para los suelos de Rodalquilar . El criterio de valoración de este índice, es el propuesto por Lacatuso (1998) (Tabla 6).

Indicador	Autor	Valor	Grado de contaminación
IE	Lacatuso (1998)	1.1-2	Ligera
		2.1-4	Moderada
		4.1-8	Severa
		8.1-16	Muy severa
		>16	Excesiva
ICC	Abraham and Parker (2008)	<1.5	Nula o muy baja
		1.5-2	Baja
		2-4	Moderada
		4-8	Alta
		8-16	Muy alta
		16-32	Extremadamente alto
		>32	Ultra alto

Tabla 6: Grado de contaminación por metales de acuerdo a los indicadores del suelo
IE: Índice de enriquecimiento; ICC: Índice de contaminación combinada

Índice de contaminación combinada (ICC).

Abraham and Parker (2008), presentan un índice que viene dado por:

$$ICC = \sum ([\text{metal}]_{\text{muestra}} / [\text{metal}]_{\text{background}}) / n.$$

La sumatoria desde $i=1$ hasta $i=n$.

Donde n es el número de elementos analizados. Abraham and Parker (2008) propone un sistema de clasificación que se muestra en la tabla 6.

3.6 Determinación de elementos traza en las plantas (raíz y parte aérea)

Las muestras se lavaron con agua desionizada, separando la raíz de la parte aérea. Se secaron a 65°C durante 72 horas hasta pesada constante. Se trituraron finamente con mortero de ágata y fueron digeridos con ácido fuerte HNO₃ y H₂O₂ usando un horno microondas y vasos cerrados de digestión (Kingston and Jassie, 1986; Sha and Miller, 1992). En cada muestra digerida, los elementos traza se determinaron por ICP-MS. La seguridad del método se confirmó mediante análisis (seis réplicas) de un Material Estándar de Referencia 1572 (hojas de cítricos).

Factor de translocación

La translocación de elementos traza desde la raíz a la parte aérea, se determinó mediante el factor de translocación (FT) = Ca/Cr. Donde Ca es la concentración de metales en la parte aérea y Cr la concentración de metales en la raíz, ambos en mg/kg. Cuando FT > 1, indica que la planta transloca con efectividad metales de la raíz a la hoja (Baker and Brooks, 1989).

Factor de bioconcentración

Se define como la razón entre la concentración del metal en la planta (raíz) y la de la rizosfera $[\text{metal}]_{\text{raíz}} / [\text{metal}]_{\text{rizosfera}}$ ambos en mg/kg. Este factor puede indicar la cantidad de un metal que podría entrar desde el suelo o sustrato a la planta (Vamerali et al. 2010). Una planta con $FB(\text{raíz}) > 1$ y $FT > 1$ se puede considerar como phytoextractora.

3.7 Análisis estadístico

Con objeto de detectar diferencias entre las distintas áreas se estimaron los índices de Contaminación Combinada y de Enriquecimiento, así como la concentración de metales en raíz y parte aérea. En las diferentes variables analizadas se estimó la media y la desviación estándar. La significación de los valores medios se estimó mediante el test de Tukey ($p < 0.05$) usando one-way ANOVA. Todos los gráficos y análisis estadísticos se llevaron a cabo usando la hoja de cálculo Microsoft Excel 2010 y el programa estadístico SPSS 15.0.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Características físico químicas de los suelos.

Los suelos de los residuos mineros (Área A) tomados fuera de la influencia de las plantas (en adelante se denominara suelo), presentan un pH ligeramente alcalino (USDA, 1971), no son salinos ($CE < 4$ dS/m), no contienen carbonatos, tienen un contenido en CO muy bajo y presentan una textura arenosa (Tabla 7). En los suelos de Rambla (Área B), el pH es muy similar a los del Área A y difieren de estos por presentar un mayor contenido en CO y una textura con un contenido en limo ligeramente superior (arenosa franca). Los suelos presumiblemente no contaminados (Área C) se diferencian de los de las otras áreas por presentar un pH más bajo (moderadamente básico), mayor contenido en CO y mayor contenido en arcilla y limo (textura franco arenosa). En el suelo bajo las plantas (en adelante se denominara rizosfera) se mantienen las mismas características del suelo tomado entre plantas, solo cabe destacar un contenido en CO ligeramente mayor.

		Área A (Residuos Mineros)	Área B (Ramblas)	Área C (Suelos Naturales)
pH	suelo	8.7 ± 0.6	9.0 ± 0.1	7.9 ± 0.4
	rizosfera	8.3 ± 0.5	8.7 ± 0.4	7.9 ± 0.4
C.E(dS/m)	suelo	0.09 ± 0.02	0.12 ± 0.06	0.11 ± 0.04
	rizosfera	0.73 ± 0.92	0.18 ± 0.09	0.25 ± 0.06
C.O (%)	suelo	0.06 ± 0.01	0.58 ± 0.3	0.95 ± 0.37
	rizosfera	0.07 ± 0.02	0.60 ± 0.36	1.04 ± 0.40
CaCO ₃ (%)	suelo	Nd	nd	Nd
	rizosfera	Nd	nd	Nd
Arena(%)	suelo	90 ± 2	84 ± 3	63 ± 8
	rizosfera	90 ± 1	86 ± 4	65 ± 9
Limo(%)	suelo	5.4 ± 1.0	10.7 ± 1.0	25.0 ± 7.1
	rizosfera	4.4 ± 2.0	9.3 ± 0.8	19.1 ± 9.4
Arcilla(%)	suelo	5.0 ± 1.2	4.9 ± 1.5	11.7 ± 8.7
	rizosfera	5.5 ± 1.3	4.3 ± 2.0	16.3 ± 7.9

nd = no detectado

Tabla 7: Valores medios y desviación estándar de las características físico químicas de los suelos entre plantas (suelos) y debajo de las plantas (rizosfera).

El elevado pH de los residuos mineros en ausencia de CaCO_3 (tabla 7), podría atribuirse al cianato sódico ($\text{pH} = 10$) que se añadía en el en el proceso de extracción del Au (González et al, 2012). Los elevados valores de pH en las áreas A y B, el contenido intermedio de CO y limo en el Área B en comparación con las áreas A y C, sugieren que los suelos de las ramblas se formaron por una mezcla de material proveniente de las Áreas A y C, mientras que el elevado contenido en arcilla en los suelos naturales indica que proceden de la alteración del material original.

4.2 Concentración total de contaminantes en los suelos.

El contenido de contaminantes en las tres áreas es muy similar en el suelo y en la rizosfera (Fig. 9), aunque con tendencia a incrementarse ligeramente en la rizosfera en comparación con el suelo. En los residuos mineros el As es el contaminante que alcanza mayor concentración, mientras que en los suelos de rambla la mayor concentración la alcanza el Pb (Fig. 9). La tendencia a incrementarse los contaminantes en la rizosfera se podría justificar por el proceso de evapotranspiración de las plantas, el cual actúa como una bomba de succión que tiende a concentrar la solución del suelo, y con ella los contaminantes, en el entorno radicular.

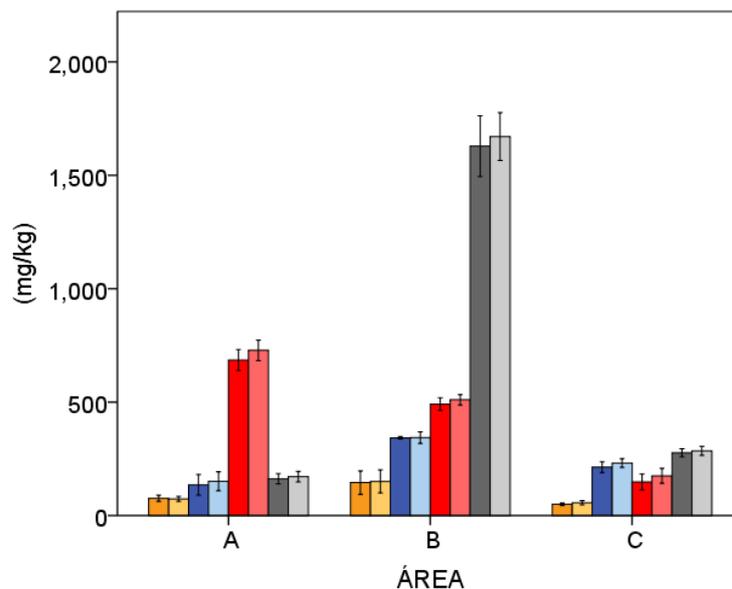


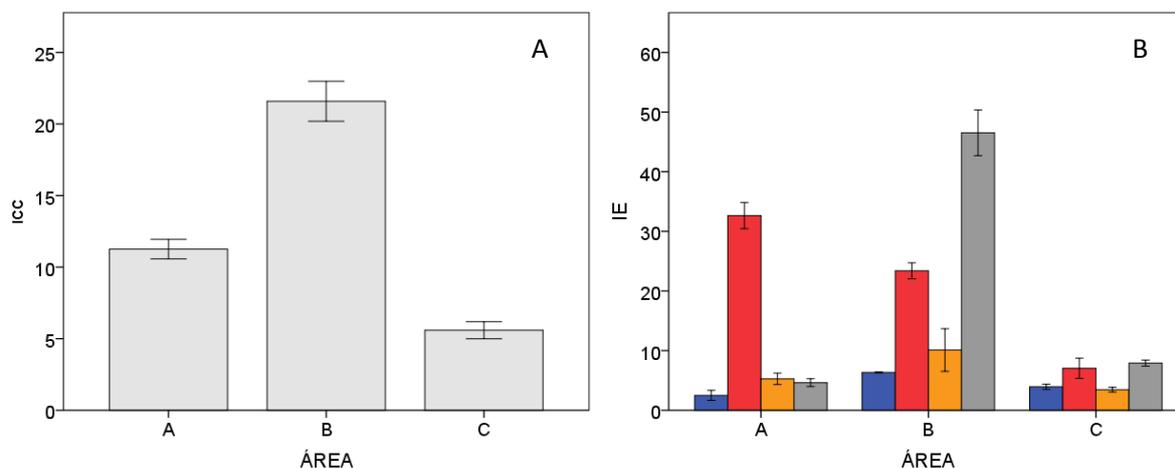
Fig. 9 Concentración media y desviación estándar de Cu (ocre), Zn (azul), As (rojo), y Pb (gris) en el suelo (tonalidad oscura del color) y en la rizosfera (tonalidad clara del color) de las tres áreas estudiadas.

La concentración de As en el Área A supera entre 4 y 5 veces a la del Área C, mientras que los demás contaminantes muestran una concentración próxima o incluso por debajo de los suelos del Área C (Fig. 9), indicando que el As es el principal contaminante de los residuos mineros. En el Área B es el Pb el que presenta mayor concentración, superando entre 5 y 6 veces la concentración de Pb en el Área C; también las concentraciones de los demás contaminantes son mayores que en el Área C (As entre 3 y 4 veces mayor, Cu entre 2 y 3 veces mayor y Zn entre 1 y 2 veces mayor), lo que sugiere que los suelos de la rambla están altamente contaminados en Pb y As y, en menor proporción, en Cu y Zn. Estos resultados indican que la minería de oro no fue la fuente de contaminación de los suelos de rambla. Wray (1998) señala que el elevado contenido en Pb y Cu en los suelos de las ramblas de Rodalquilar se podría atribuir a la

contaminación antrópica (tráfico rodado), sin embargo González et al. (2012) indican que la fuente de estos contaminantes son los residuos mineros de la mina Consulta en la que, con anterioridad a la minería del oro, se explotaba Pb, Zn y Cu fundamentalmente. Dicha mina está situada al Noreste de Rodalquilar y próxima a la rambla estudiada.

El contenido en As de los suelos de rambla es intermedio entre el de los residuos mineros y el de los suelos naturales, sugiriendo que este elemento se pudo dispersar de los residuos mineros a través de la escorrentía superficial (González et al. 2012). Por otra parte, la concentración de Cu, Zn, As y Pb en los suelos del Área C, a la que no llega la escorrentía procedente de los residuos mineros, es claramente superior a la línea base de los suelos no contaminados del distrito minero de Rodalquilar (14.4 mg Cu kg⁻¹, 54.1 mg Zn kg⁻¹, 21.0 mg As kg⁻¹ y 35.0 mg Pb kg⁻¹) estimada por Oyarzum et al., (2009), lo que sugiere que estos contaminantes se pudieron dispersar también por el viento (Moreno et al 2007). Así, si estimamos el índice combinado de contaminación (ICC) utilizando las concentraciones de la línea base estimadas por Oyarzum et al. (2009), el Área B sería la que presenta los suelos más contaminados (Fig. 10 A) y entraría en la categoría de extremadamente contaminada (ICC entre 16 y 32), le seguiría el Área A muy altamente contaminada (ICC entre 8 y 16) y, por último, el Área C altamente contaminada (ICC entre 4 y 8). Existiendo diferencias significativas entre las tres áreas.

Fig.10 Valores medios y desviación standard del índice de contaminación combinada (ICC) (A) y de los índices de enriquecimiento (IE) del, Zn (azul), As (rojo), Cu (ocre) y Pb (gris) en las tres áreas (B).



Los índices de enriquecimiento de cada contaminante (Fig. 10 B), estimados a partir de la línea base anteriormente mencionada, confirman que los residuos mineros están excesivamente contaminados en As y moderadamente contaminados en Zn, Cu y Pb; mientras que la rambla está excesivamente contaminada en Pb y As, muy severamente contaminada en Cu y severamente contaminada en Zn. Los suelos del Área C, potencialmente no contaminados y a los que no llegó el agua de escorrentía, muestran una contaminación severa en As y Pb y una moderada contaminación en Zn y Cu,

confirmando que estos suelos debieron contaminarse mediante aporte eólico de partículas sólidas procedentes de las otras áreas (Moreno et al 2007).

El análisis comparativo entre medias nos indica que el IE de Zn y As son significativamente diferente en los tres áreas, mientras que en el caso del Pb y Cu, el IE del Área B es significativamente diferente del de las Áreas A y C, entre las cuales no hay diferencias significativas.

4.3 Concentración de contaminantes solubles en los suelos.

En el suelo de las áreas A y B, los elementos que alcanzaron mayor concentración en solución fueron As y Zn seguidos del Cu (Fig., 11), mientras que la concentración de Pb fue minoritaria en el Área A e incrementó en el Área B hasta igualarse a la de Cu. En el Área C, Cu y Zn fueron los elementos que alcanzaron mayor concentración en solución. En cualquier caso, las concentraciones de As y Zn soluble fueron muy superiores en el residuo minero y la rambla que en el suelo natural. Si comparamos el suelo y la rizosfera, se aprecia que en todas las áreas la concentración soluble de los contaminantes disminuye en la rizosfera en comparación con el suelo, sugiriendo que las plantas absorben fundamentalmente los elementos solubles.

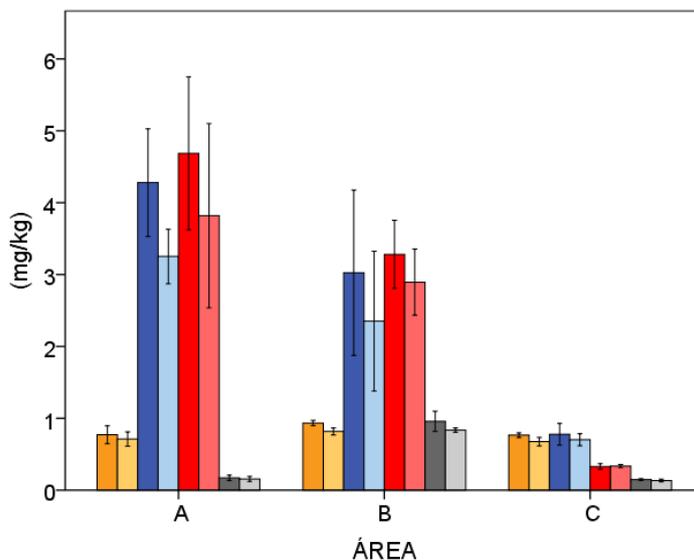


Fig. 11. Concentración media y desviación estándar de Cu (ocre), Zn (azul), As (rojo) y Pb (gris) solubles en el suelo (tonalidad oscura del color) y la rizosfera (tonalidad clara del color) de las tres áreas estudiadas.

4.4 Concentración de contaminantes en las plantas.

En los residuos mineros, el Zn es el contaminante que alcanza mayor concentración tanto en la raíz como en la parte aérea de las plantas, seguido del As y del Cu y con menores concentraciones de Pb. Las concentraciones medias de Zn y Cu son más elevadas en las partes aéreas que en la raíz y, por el contrario, las de As y Pb son más elevadas en la raíz que en las hojas (Fig. 12).

En los suelos de rambla, la diferencia fundamental está en la elevada concentración de Pb en las raíces que disminuye drásticamente en la parte aérea; mientras que las concentraciones de Zn y Cu son superiores a las del Área A y las de As ligeramente

inferiores. En los suelos naturales, únicamente el Zn y el Cu tienden a alcanzar una cierta concentración en las raíces y en parte aérea de las plantas, mientras que el As y Pb son minoritarios.

El análisis comparativo entre medias indica que la concentración de Cu y Pb en la raíz es significativamente diferente en el área B; mientras que la concentración de As no muestra diferencias significativas entre las áreas A y B, pero si con el área C. La concentración de Zn en la raíz no muestra diferencias significativas entre áreas. En el caso de concentración de metales en hoja, no hay diferencias significativas de la concentración de Cu y Zn entre áreas; mientras que la concentración de As en el área A y la de Pb en el área B son significativamente diferentes respecto de las otras áreas.

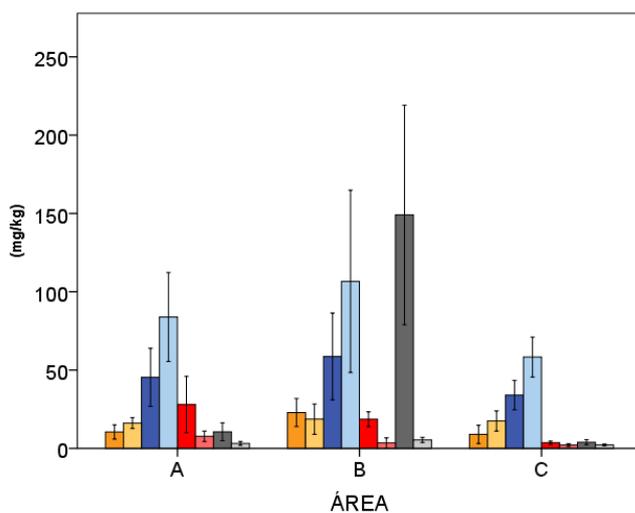


Fig. 12 Concentración de Cu (ocre), Zn (azul), As (rojo) y Pb (gris) en la raíz (tonalidad oscura del color) y en la parte aérea de la planta (tonalidad clara del color) en función del área.

Estos resultados parecen estar relacionados con el contenido total de estos elementos en los suelos, con mayor concentración de Pb, Zn y Cu en los suelos de rambla en comparación con los de los residuos mineros, y mayor concentración de As en estos últimos que en los de rambla (Fig. 9). Así, las concentraciones de Cu, As y Pb en la raíz estuvieron significativamente relacionadas con las concentraciones de esos mismos contaminantes en la rizosfera mediante las siguientes ecuaciones que indican que en torno al 12% de Cu, 10% de Pb y únicamente el 4% de As de la rizosfera son absorbidos y acumulados en la raíz de las plantas:

$$\text{Cu}_{\text{raíz}} \text{ (mg/kg)} = 2.502 + 0.124 \text{ Cu}_{\text{rizosfera}} \quad r^2 = 0.498 \quad p < 0.01 \quad (1)$$

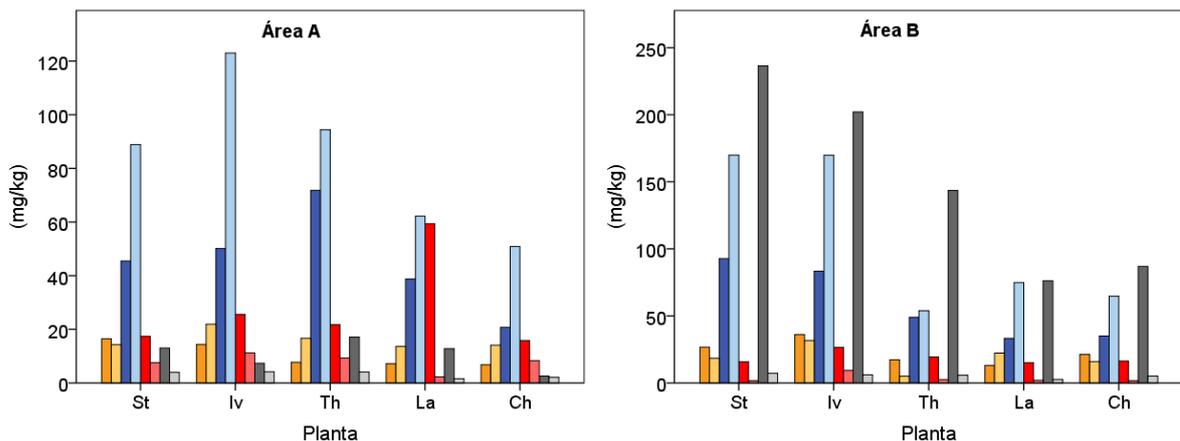
$$\text{As}_{\text{raíz}} \text{ (mg/kg)} = -2.653 + 0.04 \text{ As}_{\text{rizosfera}} \quad r^2 = 0.463 \quad p < 0.01 \quad (2)$$

$$\text{Pb}_{\text{raíz}} \text{ (mg/kg)} = -16.253 + 0.100 \text{ Pb}_{\text{rizosfera}} \quad r^2 = 0.804 \quad p < 0.001 \quad (3)$$

Las concentraciones de Zn en la raíz no estuvieron significativamente relacionadas con las concentraciones en la rizosfera. Esta falta de correlación, así como los bajos coeficientes de determinación (r^2) de las anteriores regresiones, serian debidas a que no todas las plantas tienen la misma capacidad de absorber contaminantes y acumularlos en sus tejidos. Así, en el Área A, *I. viscosa* es la especie que tiende a acumular más Zn y Cu en sus tejidos, mientras que *L. arborescens* tiende a acumular más As; por el contrario *Ch. humulis* es la especie que absorbe y acumula menos cantidad de

contaminantes (Fig. 10). En el Área B, donde se incrementa considerablemente la concentración de Pb en el suelo, éste es también absorbido y acumulado en las plantas en mayor concentración, siendo *S. tenacissima* la especie que lo acumula en mayor cantidad, seguido de *I. viscosa*; siendo *L. arborescens* y *Ch. humulis* las especies que absorben y acumulan menores cantidades de Pb en sus tejidos.

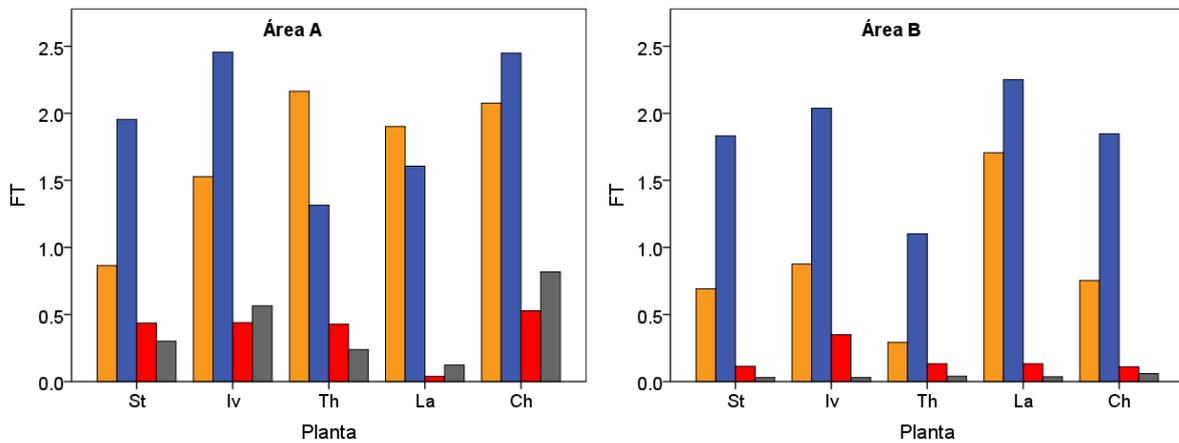
Fig. 13 Concentración de Cu (ocre), Zn (azul), As (rojo) y Pb (gris) en la raíz (tonalidad oscura del color) y en la parte aérea (tonalidad clara del color) en cada planta estudiada.



Un hecho a destacar es que la acumulación de contaminantes en las plantas puede ser diferente en función del medio en el que se desarrollen. Así, *L. arborescens* que es la especie que más As acumula en la raíz en el Área A, en el Área B disminuye claramente dicha acumulación y se asimila a las demás especies; igualmente, *T. hirsuta* que acumula considerables cantidades de Zn en el área A, disminuye claramente dicha acumulación en el Área B. Estas diferencias podrían atribuirse a competencias entre los contaminantes, dado que la contaminación, como ya se ha expuesto, es muy diferente en ambas áreas, o bien a cambios en el comportamiento fisiológico de las plantas como consecuencia de esta diferente contaminación.

Otro aspecto distinto es el factor de translocación (FT) que estima el transporte del contaminante desde la raíz a la parte aérea. Todas las plantas, tanto en los residuos mineros como en las ramblas, transportan fácilmente el Zn desde las raíces a las hojas, de forma que el FT es siempre > 1 ; siendo *T. hirsuta* la que realiza dicho transporte con mayor dificultad. (Fig. 14). Por el contrario, la translocación del Cu presenta mayores diferencias. Así, en el Área A, todas las plantas excepto *S. tenacissima*, transportan fácilmente el Cu desde la raíz a la parte aérea ($FT > 1$); mientras que en el área B, únicamente *L. arborescens* presenta un $FT > 1$. Estos resultados indican que *L. arborescens* transporta con facilidad en Cu desde las raíces a la parte aérea y *S. tenacissima* es la que realiza dicho transporte con mayor dificultad; mientras que las demás especies transportan el Cu con facilidad desde la raíz a la parte aérea, pero dicho transporte se ve afectado negativamente cuando se incrementa el grado de contaminación del suelo.

Fig.14 Factor de translocación (FT) del Cu (ocre), Zn (azul), As (rojo) y Pb (gris) en función de la planta y del área de estudio.



Los FT del As y Pb son en todos los casos inferiores a uno, lo que indica que la fracción absorbida de estos elementos por las plantas tiende a acumularse en la raíz y son escasamente transferidos a la parte aérea. Igualmente se observa, excepto en el caso de *L. arborescens*, que el FT tiende a disminuir en los suelos más contaminados (Área B), por lo que, al igual que la translocación del Cu, la translocación de As y Pb desde la raíz a la partes aéreas de las plantas parece verse afectada negativamente por el grado de contaminación del suelo.

Estos resultados vienen confirmados por la significativa relación inversa que existe entre el FT y la concentración de cada elemento en la raíz:

$$FT_{Cu} = -0.284 + 20.03Cu_{raíz}^{-1} \quad r^2=0.726 \quad p<0.001 \quad (4)$$

$$FT_{As} = 0.220 + 1.196As_{raíz}^{-1} \quad r^2=0.425 \quad p<0.01 \quad (5)$$

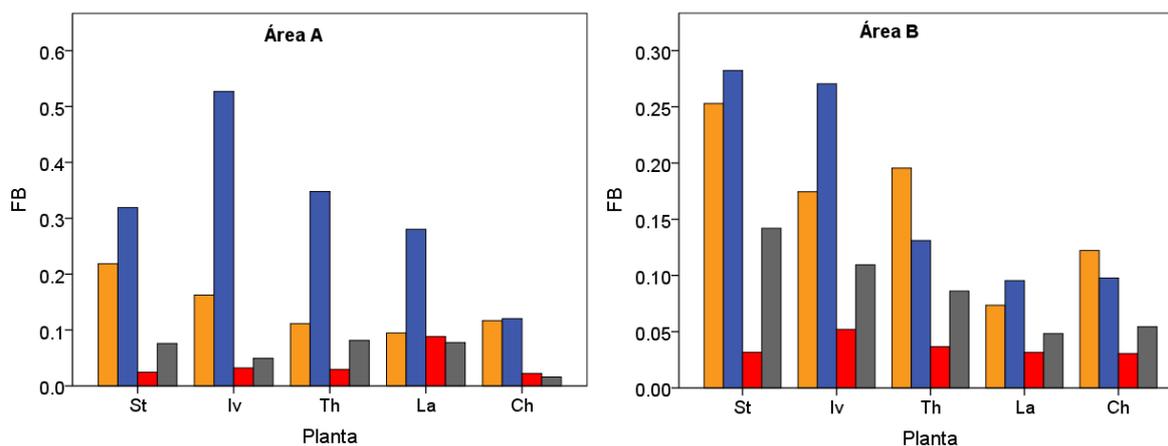
$$FT_{Pb} = 0.084 + 1.783Pb_{raíz}^{-1} \quad r^2=0.866 \quad p<0.001 \quad (6)$$

Estas diferencias en el FT de los distintos contaminantes podrían estar relacionados con la vía de transporte desde la raíz a la parte aérea. Así, el que el FT del Zn sea mayor de 1 en todos los casos podría atribuirse a que el Zn se transporta fundamentalmente por la vía de transporte más rápida que sería la del apoplasto (a través del espacio extracelular periférico al plasmalema de las células vegetales); mientras que el Cu se transportaría por la vía del apoplasto en el sector menos contaminado y tendería a cambiar a la vía de transporte más lenta que sería la del simplasto (a través del citoplasma de las células que se comunican por plasmodesmos) en el área más contaminada. El As y el Pb se transportarían fundamentalmente por la vía del simplasto y tenderían a irse acumulando en el citoplasma de las células.

El FT junto con el factor de bioconcentración (FB) que representa la cantidad de contaminante acumulado en la raíz en relación a la concentración total en la rizosfera (Fig. 15), es muy útil para conocer si se trata de plantas excluidoras o acumuladoras de contaminantes (Chen et al., 2014), o lo que es similar, plantas fitoacumuladoras o

fitoestabilizadoras. Así, si el $FB \geq 0.2$ y el $FT > 1$ se trataría de plantas fitoacumuladoras, mientras que en los demás casos se trataría de plantas fitoestabilizadoras debido a que no acumulan contaminantes en sus raíces ($FB < 0.2$) o a que no transportan de forma eficiente los contaminantes desde la raíz a la parte aérea ($FT < 1$) (Chen et al., 2014).

Fig. 15 Factor de bioconcentración (FB) del Cu (ocre), Zn (azul), As (rojo) y Pb (gris) en función de la planta y del área de estudio.



Así, si evaluamos conjuntamente el FB (Fig. 15) y el FT (Fig. 14) en las plantas estudiadas, se aprecia que en los residuos mineros todas las plantas menos *Ch. humulis* son fitoacumuladoras de Zn, mientras que en los suelos de rambla únicamente *I. viscosa* y *S. tenacissima* serían fitoacumuladoras de Zn. Con respecto a los demás elementos, o bien el transporte hacia la parte aérea es eficiente ($FT > 1$) pero no acumulan suficiente cantidad de elemento en las raíces ($FB < 0.2$), como sería el caso del Cu en *I. viscosa*, *T. hirsuta* y *Ch. humulis* en el Área A y *L. arborescens* en las áreas A y B, o bien ni acumulan el contaminante en las raíces ni lo transportan de forma eficiente hacia la parte aérea, que sería el caso del As y del Pb en todas las plantas y en todos los sectores. Por tanto, el carácter fitoacumulador o fitoestabilizador no depende únicamente del tipo de planta, sino también de las condiciones del medio en el que se desarrolle y del elemento de que se trate. Si hacemos una evaluación conjunta de los metales implicados en la contaminación, todas las plantas se podrían catalogar como fitoestabilizadoras, por lo que el potenciar su desarrollo en estas áreas sería muy efectivo para estabilizar la superficie de las mismas y controlar tanto la erosión de los suelos contaminados como la dispersión de los contaminantes.

5. CONCLUSIONES

- 1.- Los residuos mineros del Área A se caracterizan por presentar una textura gruesa, pH básico, baja conductividad, bajo contenido en C.O y muy elevada concentración en As.
- 2.- Las propiedades de los suelos del Área B (ramblas) son muy similares a los residuos del Área A, diferenciándose fundamentalmente en una elevada concentración de Pb como consecuencia de los aportes de la mina La Consulta en la que se explotó el Pb, Cu y Zn.
- 3.- En el Área C (suelos naturales) los suelos se diferencian por tener una textura más fina y un mayor contenido en carbono orgánico. La concentración de contaminantes, aunque menor que en las áreas A y B, son superiores al background estimado por Oyarzun et al (2009), indicando una posible contaminación eólica.
- 4.- La acumulación de contaminantes en las plantas es diferente en función de la especie en cuestión y del medio en el que se desarrollan.
- 5.- En los residuos mineros todas las especies estudiadas, excepto *Ch. humulis*, son fitoextractoras de Zn; mientras que en la rambla, únicamente *I. viscosa* y *S. tenacissima* son fitoextractoras de Zn.
- 6.- Con respecto a los otros elementos contaminantes, todas las especies estudiadas e independientemente del área en la que se desarrollan, se podrían considerar como fitoestabilizadoras más que fitoextractoras; por lo que potenciar su desarrollo sería una medida útil para disminuir la erosión del suelo y la dispersión de los contaminantes.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abraham G.M.S, Parker R.J. (2008). Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand. *Environmental Monitoring and Assessment* 136: 227-238

Acosta J.A., Faz A., Martínez Martínez S. (2009). Identification of heavy metals sources by multivariable analysis in a typical Mediterranean city (SE Spain). *Environmental Monitoring and Assessment* 169: 519-530

Adriano, D.C. (2001). Trace Elements in the Terrestrial Environments. Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals. 2nd Edition. Springer- Verlag, Nueva York, USA

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)

Alkorta I., Hernández-Allica J., Becerril J.M., Amezaga I., Albizu I., Garbisu C. (2004). "Recent findings on the phytoremediation of soils contaminated with environmentally toxic heavy metals and metalloids such as zinc, cadmium, lead and arsenic". *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 3: 71- 90.

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

Banat K.M., Howari F.M., Al-Hamad A.A. (2005). Heavy metals in urban soils of central Jordan: should we worry about their environmental risks? *Environmental Research* 97: 258-273

Barahona E., Iriarte A. (1984). Determinaciones analíticas en suelos. Normalización de métodos IV. Determinación de carbonatos totales y caliza activa In: Grupo de trabajo de normalización de métodos analíticos. Actas del I Congreso de la Ciencia del Suelo, Madrid pp 53-69.

Barceló J. and Poschenrieder C. (2003). "Phytoremediation: principles and perspectives". *Contributions to Science*, 2(3): 333-344.

Brecke, S., 1991. "Growth under stress: heavy metals". En: Waisel, Y., Eshel, A., Kafkafi, V., (eds.) "Plant roots: the hidden half", pp. 351-373. Marcel Dekker, Inc., New York

Burken J.G. (2003) . "Uptake and metabolism of organic compounds: green-liver model". En: McCutcheon, S.C., Schnoor, J.L. (eds.), "Phytoremediation:

Transformation and Control of Contaminants”. Publisher by John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.

Caro-Moreno D., Jiménez-Cantizano F.A. (2013). Estudio de la concentración de elementos traza tóxicos de los depósitos de lodos, los suelos y las plantas en la Mina La Solana, Almería (España). *Ecosistemas* 22(3):101-110

Chen Z., Ai Y., Fang Ch., Wang K., Li W., Liu S., Li Ch., Xiao J., Huang Z. (2014). Distribution and phytoavailability of heavy metal chemical fractions in artificial soil on rock cut slopes alongside railways. *Journal of Hazardous Material* 273: 165-173

Cunningham SD. and Ow, DW. (1996). “Promises and prospects of phytoremediation”. *Plant Physiology*, 110 (3): 715–719.

Cunningham S.D., Anderson T.A., Schwab A.P., Hsu, F.C. (1996). “Phytoremediation of soils contaminated with organic pollutants”. *Advances in Agronomy*, 56: 55-114.

Cunningham SD., Berti WR., Huang JW. (1995). “Phytoremediation of contaminated soils”. *Trends in Biotechnology*, 13: 393-397.

Directiva 86/278/CEE del Consejo, de 12 de Junio de 1986, relativa a la protección del medio ambiente y, en particular, de los suelos, en la utilización de los lodos de depuradora en agricultura. *Diario Oficial L 181 de 04/07/1986*.

Dorronsoro C. (2014). Propiedades Físicas de los suelos. En: Página profesional de Carlos Dorronsoro Fernández,
<http://edafologia.net/introeda/tema04/text.htm#anchor618597>)

Galán-Huertos, E., Romero-Baena, A. (2008). Contaminación de Suelos por Metales Pesados. *Macla* 10: 48-60.

García I, Dorronsoro C. (2014). Contaminación por metales pesados. En: Página profesional de Carlos Dorronsoro Fernández,
<http://edafologia.net/conta/tema15/fact.htm>

Ghosh M. and Singh, S.P. (2005). “A review on phytoremediation of heavy metals and utilization of its byproducts”. *Applied Ecology and Environmental Research*, 3(1): 1-18.

Glanz J.T (1995). *Saving Our Soil: Solution for Earth’s Vital Resource*. Johnson Books, Boulder CO.

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., García I., Del Moral F., de Haro S., Sánchez J.A., Simón M. (2012). Spreading of pollutants from alkaline mine drainage. Rodalquilar mining district (SE Spain). *Journal of Environmental Management* 106: 69-74
- Hernández Ortiz F (2002). El oro y las minas de Rodalquilar. Junta de Andalucía, Conserjería de Medio Ambiente, España.
- Hernández Ortiz F. (2008). La minería del oro de Rodalquilar durante el siglo XX. La estructura empresarial y su influencia en el éxito minero. IGME
- Kingston H.M, Jassie L.B (1986). Microwave energy for acid decomposition at elevated temperatures and pressures using biological and botanical samples. *Analytical Chemistry* 5: 2534–2541.
- Kumar P.B.A.N., Dushenkov V., Motto H., Raskin L. (1995). “Phytoextraction: the use of plants to remove heavy metals from soils”. *Environmental Science and Technology* 29: 1232-1238.
- Lacatuso R. (1998). Appraising levels of soil contamination and pollution with heavy metals. European Soil Bureau Research Report N° 4
- Ley 10/1998, de 21 de abril, de Residuos. (Vigente hasta el 30 de julio de 2011).
- Llugany M., Tolrà R., Poschrieder C., Barceló J. (2007). Hiperacumulación de metales: ¿una ventaja para la planta y para el hombre? *Ecosistemas* 16(2): 4-9.
- Loveland P.J, Whalley W.R (1991). Particle size analysis, in: K.A. Smith, C.E. Mullis (Eds.), *Soil analysis: Physical methods*. Marcel Dekker, New York, 271-328.
- Macias F. (1993). Contaminación de Suelos: Algunos hechos y perspectivas. En Roque Ortiz (Eds). *Problemática Geoambiental y Desarrollo*: 53-74.
- Madrid L., Diaz-Barrientos E., Madrid F. (2002). Distribution of heavy metals contents of urban soils in parks of Sevilla. *Chemosphere* 49: 1301-1308
- Manzione M.A and Merrill D.T. (1989). Trace metal removal by iron coprecipitation. Field evaluation. Electric Power. Research Institute Report EPRIGS-6438. Palo Alto, CA, USA
- MAPA (Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación). (1994). *Métodos Oficiales de Análisis*. Tomo III. Secretaría General Técnica del Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación (MAPA), Madrid, 532 pp.
- Moreno-Jiménez E., Peñaosa J.M., Manzano R., Carpena-Ruiz R.O., Gamarra R., Esteban E. (2009). Heavy metals distribution in soils surrounding an abandoned mine in NW Madrid (Spain) and their transference to wild flora. *Journal of Hazardous Materials* 162, 854-859

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 Pollution* 179, 93-105.

Navarro-Aviñó J.P., Aguilar I. López-Moya J.R. (2007). Aspectos bioquímicos y genéticos de la tolerancia y acumulación de metales pesados en plantas. *Ecosistemas* 16: 10-25.

Oyarzun R., Cubas P., Higuera P., Lillo J., Llanos W. (2009). Environmental assessment of the arsenic-rich, Rodalquilar gold-(copper- lead-zinc) mining district, SE Spain: data from soils and vegetation, *Environmental Geology* 58: 761-777.

Pilon-Smits E. (2005) . “Phytoremediation” *Annual Review of Plant Biology*, 56:15–39.

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

Real Decreto 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados.

Sah R.N, Miller R.O (1992). Spontaneous reaction for acid dissolution of biological tissues in closed vessels, *Analytical Chemistry* 64: 230–233

Salt DE., Smith RD., Raskin, I. (1998). “Phytoremediation”. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, 49: 643-668.

Saxena P.K., Raj S.K., Dan T., Perras M.R., Vettakkorumakankav N.N. (1999). Phytoremediation of heavy metal contaminated and polluted soils. En: Prasad, MNV and Hagemayr, J. (eds.), “Heavy Metal Stress in Plants, From Molecules to Ecosystems”. pp 305-329, Springer Verlag, Berlin.

Schnoor J.L. (2000). “Phytostabilization of metals using hybrid poplar trees”. En: Raskin, I. and Ensley, B.D. (eds.), “Phytoremediation of toxic metals: Using plants to clean up the environment”, pp. 133–150. John Wiley and Sons, New York.

Seoáñez Calvo M. (1999). El suelo como recurso para el desarrollo. En: Contaminación del suelo: Estudios, tratamiento y gestión. Ediciones Mundi-Prensa.

Singer M.J, and Sojka R.E (2001). Soil quality. In McGraw-Hill year book of science and technology. McGraw-Hill. New York. 312-314.

Sojka R.E and Upchurch D.R (1999). Reservations regarding the quality concept. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 63, 1039-1054.

Terry, N., Zayed, A., Pilon-Smits, E., Hansen, D. 1995. “Can plants solve the selenium problem?”. En: Proceedings of the 14th annual symposium, Current topics in plant

biochemistry, physiology and molecular biology, "Will plants have a role in bioremediation?". University of Missouri, Columbia, April 19-22, pp. 63-64.

Tiller, K.G., "Heavy metals in soils and their environmental significance. *Advances in soil Science*, 9: 113-141.

Tyurin I.V (1951) Analytical procedure for a comparative study of soil humus. *Trudy Pochr Inst Dokuchaeva* 38, 5-9.

UNE-EN-12457-4:2003.Characterization of waste-leaching compliance test for leaching of granular waste materials and sludges-Part 4: One stage bath test at a liquid to solid ratio of 10 l/kg for materials with particle size below 10 mm (without or with size reduction).

Soil Conservation service U.S.D.A. (1971). *Soil survey laboratory methods and procedures for collecting soil samples*. U.S.D.A Washington.

Vamerali T., Bandiera M., Mosca G. (2010) Field crops for phytoremediation of metal-contaminated land. A review. *Environmental Chemical Letter* 8: 1-17

Vangronsveld J., Cunningham S.D. (1998). "Metal-Contaminated Soils: In situ Inactivation and Phytoremediation". R.G. Landes Company, Georgetown, Texas.

Wray D.S. (1998). The impact of unconfined mine tailings and anthropogenic pollution on a semiarid environment - an initial study of the Rodalquilar mining district, south east Spain. *Environmental Geochemistry and Health* 20: 29-38.